ANNALES

DE LA

SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

TOME SOIXANTE-DIXIÈME, 1956

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

TROISIÈME ET DERNIER FASCICULE

31 DÉCEMBRE 1956

TABLE DES MATIÈRES

Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique et du Gouvernement

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

1956

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 60 frs

AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant due référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

TABLE DES MATIÈRES

Session du 8 novembre 1956, à Liège. PAGES

PREMIÈRE SECTION : **Sciences mathématiques et astronomiques**

Endomorphismes de Riesz, par A. DEPRIT 165
Les lois de conservation de la Physique, leurs combinaisons et leur éventuelle interdépendance, par H. JANNE d'OTHÉE 184

DEUXIÈME SECTION : **Sciences physiques et chimiques**

The plane vibrations of cis-$C_2H_2Cl_2$, $C_2D_2Cl_2$ and C_2HDCl_2, by K. RAMAVATARAM and A. RAHMAN 194
Diffraction de la lumière par une onde ultrasonore progressive. Calcul de l'intensité des raies, par N. SEGARD, J. POULIQUEN et Et. DEFFONTAINES 223
Contribution à l'étude de l'oxydation des solutions d'iodure de potassium par ultra-sons, par N. SEGARD, Th. LEMAIRE et P. VERHOVE 232
Spectre de vibration et constantes de forces du nitrite sodique solide, par P. TARTE 244
L'utilisation de la méthode des indicateurs radioactifs pour l'étude de la fixation des ions PO_4 par les sols, par J. GOVAERTS 251
Les techniques utilisées à l'Institut de physique nucléaire de l'Université de Liège. IV. Un système de blindage du nucléomètre RCL, par G. GUÉBEN et J. GOVAERTS 256
Communications diverses 259
Table des matières du tome 70e 260

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg 100 fr.
dans les autres pays 150 fr.

SESSION DU 8 NOVEMBRE 1956
A LIÈGE

Première Section

Sciences Mathématiques et Astronomiques

Endomorphismes de Riesz

PAR

André DEPRIT

La théorie bien connue de Riesz traite des endomorphismes de la forme $e - u$, où e est l'application identique d'un espace de Banach E sur lui-même et où u est un endomorphisme compact de E. J. Leray l'a étendue au cas où E est un espace localement convexe séparé et J. Williamson a montré qu'elle est encore possible pour un espace vectoriel topologique complexe; M. Hukuhara l'a récemment généralisée à un endomorphisme sur un espace vectoriel général.

Nous nous replaçons dans le cadre d'un espace localement convexe séparé et nous y étudions une classe d'endomorphismes continus, qui donne lieu à une théorie analogue à celle de M. Hukuhara [4]. Ces endomorphismes, nous les avons appelés des endomorphismes de Riesz, parce qu'ils fournissent des théorèmes analogues à ceux que Riesz obtient dans [6]; leur définition s'inspire d'indications fournies par A. F. Ruston, [7] [8].

Que le Dr Smithies, sous la direction de qui nous avons rédigé cette note à Cambridge, et le Dr Ruston, dont les remarques et les corrections nous furent indispensables, veuillent trouver ici la marque de notre gratitude.

Après avoir rédigé ce travail, nous avons pris connaissance de l'article publié par A. Altmann [1]. Les endomorphismes que nous envisageons diffèrent des siens sur deux points : ils sont supposés ouverts et les noyaux de leurs puissances successives sont de dimension finie.

1. Définition d'un endomorphisme de Riesz

Soit u un endomorphisme d'un espace vectoriel E sur un corps commutatif K.

Quel que soit $n \in \mathbf{N}$, nous posons

$$u^n(\mathrm{E}) = \mathrm{L}_n(u) = \mathrm{L}_n,$$
$$(u^n)^{-1}(0) = \mathrm{M}_n(u) = \mathrm{M}_n.$$

La suite (M_n) de sous-espaces vectoriels de E forme une suite croissante, qui n'est pas nécessairement strictement croissante :

$$(1) \qquad \{0\} = M_0 \subset M_1 \subset M_2 \subset \dots \subset M_{n-1} \subset M_n \subset \dots$$

La suite (L_n) de sous-espaces vectoriels de E forme une suite décroissante, qui n'est pas nécessairement strictement décroissante :

$$(2) \qquad E = L_0 \supset L_1 \supset L_2 \supset \dots \supset L_{n-1} \supset L_n \supset \dots$$

PROPOSITION 1. — *S'il existe au moins un entier* $p \in \mathbf{N}^*$ *tel que* $\dim M_p < +\infty$, *alors* $\dim M_n < +\infty$, *quel soit* $n \in \mathbf{N}$.

En effet, selon (1), la proposition est évidente pour n tel que $0 \leqslant n \leqslant p$.

Pour $n > p$, la proposition est prouvée par récurrence sur n. Supposons que $\dim M_n < +\infty$. Puisque $M_n \subset M_{n+1}$, il existe un sous-espace vectoriel P_{n+1} de E tel que M_{n+1} soit la somme directe algébrique de P_{n+1} et de M_n. Si $P_{n+1} \neq \{0\}$, $\dim M_n = \dim M_{n+1}$. Mais si $P_{n+1} = \{0\}$, nous considérons une famille libre $(x_\alpha)_{\alpha \in A}$ de vecteurs de P_{n+1}. Il suit que $u^n(x_\alpha) \neq 0$ et que $u^n(x_\alpha) \in M_1$ pour tout $\alpha \in A$. Or, dans M_1, la famille $(u^n(x_\alpha))_{\alpha \in A}$ est libre : en effet, toute relation linéaire de la forme $\sum_{\alpha \in A} \mu_\alpha (u^n(x_\alpha) = 0$, avec $\mu_\alpha \in K$, est équivalente à $\sum_{\alpha \in A} \mu_\alpha x_\alpha \in M_n$; toutefois $\sum_{\alpha \in A} \mu_\alpha x_\alpha \in P_{n+1}$; donc $\sum_{\alpha \in A} \mu_\alpha x_\alpha = 0$, ou encore $\mu_\alpha = 0$ pour tout $\alpha \in A$. On en conclut que $\dim P_{n+1} \leqslant \dim M_1 \leqslant \dim M_n < +\infty$ et, puisque M_n et P_{n+1} sont tous deux de dimension finie, on a

$$\dim M_{n+1} = \dim M_n + \dim P_{n+1} < +\infty .$$

Il est facile de construire des endomorphismes de E qui ne vérifient pas l'hypothèse de la proposition 1 : si E est un espace vectoriel à dimension non finie, tel que M soit un sous-espace vectoriel de E de dimension non finie, la projection de E sur le supplément algébrique de M dans E fait l'affaire.

PROPOSITION 2. — *S'il existe un entier* $m \in \mathbf{N}$ *tel que* $M_m = M_{m+1}$, *alors* $M_n = M_{n+1}$ *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$ *tel que* $n \geqslant m$.

En effet, raisonnons par l'absurde et supposons qu'il existe un $p \in \mathbf{N}$ tel que $p \geqslant m$ et que $M_p \neq M_{p+1}$. Dans ce cas, il existe au moins un $x \in M_{p+1}$ tel que $x \notin M_p$. Mais, si nous posons $y = u^{p-m}(x)$,

nous avons que $u^{m+1}(y) = 0$ tandis que $u^m(y) \neq 0$, ce qui est une contradiction.

La proposition suivante donne un exemple élémentaire d'endomorphisme qui ne vérifie pas la condition de la proposition 2.

PROPOSITION 3. — *Pour qu'un endomorphisme u d'un espace vectoriel E sur K soit un épimorphisme sans être un monomorphisme, il faut et il suffit que* $L_n = E$ *et* $M_n \neq M_{n+1}$, *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$.

Les conditions sont évidemment suffisantes.

Elles sont aussi nécessaires. Car si u est un épimorphisme, $L_1 = E$; de plus si $L_n = E$, alors pour tout $x \in L_{n+1}$, il existe un $y \in E$ tel que $x = u^n(y)$; puisque $E = L_1$, il existe un z tel que $y = u(z)$; donc $x = u^{n+1}(z) \in L_{n+1}$; on en conclut que $L_n \subset L_{n+1}$ ou, d'après (2), que $L_n = L_{n+1}$, ce qui montre que $L_{n+1} = E$ à son tour.

D'autre part, puisque u n'est pas un monomorphisme, $M_0 = \{0\} \neq M_1$. De plus, si $M_n \neq M_{n+1}$, alors $M_{n+1} \neq M_{n+2}$. En effet, soit $x \in M_{n+1}$ tel que $x \notin M_n$; alors puisque $x \in E = L_1$, on aura $x = u(y)$; d'où $u^{n+1}(y) \neq 0$ et $u^{n+2}(y) = 0$, ce qui établit que $y \in M_{n+2}$ et $y \notin M_{n+1}$.

PROPOSITION 4. — *S'il existe un entier* $m \in \mathbf{N}$ *tel que* $L_m = L_{m+1}$, *alors* $L_n = L_{n+1}$ *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$ *tel que* $n \geqslant m$.

En effet, $u^{n-m}(L_m) = u^{n-m}(L_{m+1})$, d'où $L_n = L_{n+1}$, quel que soit $n \geqslant m$.

La proposition suivante donne encore un exemple simple d'endomorphisme qui ne vérifie pas la condition de la proposition 4.

PROPOSITION 5. — *Pour qu'un endomorphisme u d'un espace vectoriel E sur K soit un monomorphisme sans être un épimorphisme, il faut et il suffit que* $M_n = \{0\}$ *et* $L_n \neq L_{n+1}$, *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$.

Les conditions sont évidemment suffisantes.

Elles sont aussi nécessaires. En effet, puisque u est un monomorphisme, $M_1 = \{0\}$; de plus, si $M_{n-1} = \{0\}$, alors, pour tout $x \in M_n$, $u^n(x) = u^{n-1}(u(x)) = 0$, ce qui implique $u(x) = 0$ et $x = 0$; donc $M_n = \{0\}$. D'autre part, puisque u n'est pas un épimorphisme, $L_1 \neq E$; d'autre part si $L_n \neq L_{n-1}$, il existe $x \in L_{n-1}$ tel que $x \notin L_n$; alors $u(x) \in L_n$; mais si l'on suppose que $L_{n+1} = L_n$,

on aurait $u(x) \in L_{n+1}$ et donc, puisque u est un monomorphisme, $x \in L_n$ ce qui est contradictoire.

Soit maintenant u une application linéaire continue d'un espace localement convexe séparé E en lui-même. *u est appelé un endomorphisme de Riesz s'il satisfait aux conditions suivantes* :

(R. I) *u est un homomorphisme ouvert de* E *sur* $L_1(u)$;

(R. II) *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$, $L_n(u)$ *est un sous-espace vectoriel fermé de* E;

(R. III) *quel que soit* $n \in \mathbf{N}$, $M_n(u)$ *est un sous-espace vectoriel de dimension finie de* E;

(R. IV) *il existe un entier* $m \in \mathbf{N}$ *tel que* $M_m(u) = M_{m+1}(u)$;

(R. V) *il existe un entier* $p \in \mathbf{N}$ *tel que* $L_p(u) = L_{p+1}(u)$.

Les axiomes (R. IV) et (R. V) sont indépendants. En effet la proposition 3 fournit des exemples d'endomorphismes qui vérifient les conditions (R. I) à (R. III) et (R. V) sans vérifier (R. IV), tandis que la proposition 5 permet de construire de manière simple des endomorphismes qui vérifient les conditions (R. I) à (R. IV) sans vérifier (R. V).

D'après la proposition 1, l'axiome (R. III) peut être remplacé par l'axiome suivant, en apparence moins fort :

(R. III′) *Il existe au moins un entier* $q \in \mathbf{N}^*$ *tel que*

$$\dim M_q(u) < +\infty .$$

De même, par la proposition 2, l'axiome (R. IV) peut être remplacé par un axiome plus précis :

(R. IV′) *Il existe un entier* $\nu \in \mathbf{N}$ *tel que* $M_n(u) \neq M_{n+1}(u)$ *pour tout* $n < \nu$, *et* $M_n(u) = M_{n+1}(u)$ *pour tout* $n \geqslant \nu$.

Enfin, par la proposition 4, l'axiome (R. V) peut être remplacé par l'axiome plus précis : (R. V′) *Il existe un entier* $\lambda \in \mathbf{N}$ *tel que* $L_n(u) \neq L_{n+1}(u)$ *pour tout* $n < \lambda$, *et* $L_n(u) = L_{n+1}(u)$ *pour tout* $n \geqslant \lambda$.

M. Hukuhara [4] a montré que $\nu = \lambda$. C'est ce nombre entier que nous appelons l'*ordre de l'endomorphisme de Riesz* u. De plus, il a prouvé que E est la somme directe algébrique de M_ν et de L_ν, et ceci implique que $\operatorname{codim} L_\nu = \dim M_\nu < +\infty$ et donc que $\operatorname{codim} L_p < +\infty$ quel que soit $p \in \mathbf{N}$.

2. Décomposition de E relative a un endomorphisme de Riesz

Proposition 6. — *Soit u un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur un espace localement convexe séparé* E.

(*i*) *Il existe* $1/2\,\nu(\nu-1)$ *sous-espaces vectoriels*

$$(L_k^j)_{k\geqslant 0,\, j\geqslant 1,\, j+k\leqslant \nu}$$

de E *à dimension finie et un sous-espace vectoriel* $L_\nu^{\nu+1}$ *de* E *à codimension finie et fermé dans* E, *tels que*

$$M_j = L_0^j \oplus L_1^j \oplus \ldots \oplus L_{\nu-j}^j \oplus M_{j-1} \qquad (1\leqslant j\leqslant \nu),$$
$$L_k = L_k^1 \oplus L_k^2 \oplus \ldots \oplus L_k^{\nu-k} \oplus L_{k+1} \qquad (0\leqslant k\leqslant \nu-1),$$
$$L_\nu = L_\nu^{\nu+1}$$

et que la restriction de u à L_q^p soit un isomorphisme topologique de L_q^p sur L_{q+1}^{p-1} pour $1<p$, $0\leqslant q$, $p+q\leqslant\nu$.

(*ii*) *Dans ces conditions, pour $0\leqslant q\leqslant\nu-1$, la restriction de u à L_q^1 est l'homomorphisme nul.*

(*iii*) *La restriction u/M_ν est un homomorphisme topologique de M_ν en lui-même, nilpotent d'ordre ν, dont les images successives sont $L_1\cap M_{\nu-1}$, $L_2\cap M_{\nu-2}$, ..., $L_{\nu-1}\cap M_1 = L_{\nu-1}^1$ et $\{0\}$, et dont les noyaux successifs sont M_1, M_2, M_3, ..., M_ν.*

(*iv*) *La restriction u/L_ν est un automorphisme topologique de L_ν.*

(*v*) *L_ν est le plus grand sous-espace vectoriel L de E tel que $L\subset u(L)$; M_ν est le plus petit sous-espace vectoriel M de E tel que $u^{-1}(M)\subset M$.*

Preuve : (*i*) D'après [3], on peut choisir $(\nu+1)^2$ sous-espaces vectoriels $(L_k^j)_{1\leqslant j\leqslant \nu+1,\, 0\leqslant k\leqslant \nu}$ de E, linéairement indépendants, tous de dimension finie sauf $L_\nu^{\nu+1}$ qui, lui, est fermé et de codimension finie dans E, tels que

$$M_j = L_0^j \oplus L_1^j \oplus \ldots \oplus L_\nu^j \oplus M_{j-1} \qquad (1\leqslant j\leqslant v),$$
$$E = L_0^{\nu+1} \oplus L_1^{\nu+1} \oplus \ldots \oplus L_\nu^{\nu+1} \oplus M_\nu,$$
$$L_\nu = L_\nu^1 \oplus L_\nu^2 \oplus \ldots \oplus L_\nu^{\nu+1},$$
$$L_k = L_k^1 \oplus L_k^2 \oplus \ldots \oplus L_k^{\nu+1} \oplus L_{k+1} \qquad (0\leqslant k\leqslant \nu-1).$$

Toujours d'après [3], les L_k^j doivent être choisis de telle sorte que

$$(3)\qquad L_k^j \oplus ((L_{k+1}\cap M_j) + (L_k\cap M_{j-1})) = L_k\cap M_j$$

pour $1 \leqslant j \leqslant \nu$, $0 \leqslant k \leqslant \nu - 1$,

$$(4) \qquad L_\nu^j \oplus (L_\nu \oplus M_{j-1}) = L_\nu \cap M_j \qquad (1 \leqslant j \leqslant \nu),$$

$$(5) \qquad L_k^{\nu+1} \oplus (L_{k+1} + (L_k \cap M_\nu)) = L_k \qquad (0 \leqslant k \leqslant \nu - 1)$$

$$(6) \qquad L_\nu^{\nu+1} \oplus (L_\nu \cap M_\nu) = L_\nu$$

Puisque $L_\nu \cap M_\nu = \{0\}$, on tire de (6) que $L_\nu^{\nu+1} = L_\nu$. Mais alors, puisque la famille $(L_\nu^j)_{1 \leqslant j \leqslant \nu+1}$ est linéairement indépendante et que L_ν en est la somme directe, il suit que $L_\nu^j = \{0\}$ pour $1 \leqslant j \leqslant \nu$. D'autre part, puisque $E = L_\nu \oplus M_\nu$, on tire que L_ν est isomorphique à $L_0^{\nu+1} \oplus L_1^{\nu+1} \oplus \ldots \oplus L_\nu^{\nu+1}$; en vertu du résultat $L_\nu = L_\nu^{\nu+1}$, et du fait que la famille $(L_k^{\nu+1})_{0 \leqslant k \leqslant \nu}$ est linéairement indépendante, on en déduit que $L_k^{\nu+1} = \{0\}$ pour $0 \leqslant k \leqslant \nu - 1$.

Reste à prouver que $L_k^j = \{0\}$ pour $j + k > \nu$, $1 \leqslant k < \nu$ et $1 \leqslant j < \nu + 1$. En effet, on considère u/L_1 : c'est un endomorphisme de Riesz d'ordre $\nu - 1$ dans L_1. Il a pour noyaux successifs $M_1 \cap L_1, M_2 \cap L_1, \ldots, M_{\nu-1} \cap L_1, M_\nu \cap L_1$; d'où $M_{\nu-1} \cap L_1 = M_\nu \cap L_1$. Or $M_\nu \cap L_1 = (M_{\nu-1} \cap L_1) \oplus (L_1^\nu \oplus L_2^\nu \oplus \ldots \oplus L_{\nu-1}^\nu)$. Donc $L_k^\nu = \{0\}$ pour $1 \leqslant k \leqslant \nu - 1$. Puis on considérera u/L_2 et un raisonnement analogue conduira à conclure que $L_k^{\nu-1} = \{0\}$ pour $2 \leqslant k \leqslant \nu - 1$. Et ainsi de suite, jusque $k = \nu - 1$.

Enfin on va faire choisir des sous-espaces vectoriels $(L_k^j)_{k \geqslant 1, j \geqslant 1, j+k \leqslant \nu}$, de telle manière que u/L_q^p soit un isomorphisme topologique de L_q^p sur L_{q+1}^{p-1} pour $1 < p$, $0 \leqslant q$, $p + q \leqslant \nu$.

On prouve d'abord que $u(L_0^j)$ est un supplément algébrique de $(L_2 \cap M_{j-1}) + (L_1 \cap M_{j-2})$ dans $L_1 \cap M_{j-1}$, ce qui implique que L_1^j pourra être défini comme le sous-espace vectoriel $u(L_0^j)$.

A cet effet, on montre que

$$(u(L_0^j)) \cap ((L_2 \cap M_{j-1}) + (L_1 \cap M_{j-2})) = \{0\}$$

Car si x est un vecteur de cette intersection, $x = u(y) = x' + x''$, où $y \in L_0^j$, $x' \in L_2 \cap M_{j-1}$ et $x'' \in L_1 \cap M_{j-2}$. D'où $x' = u(y')$ avec $y' \in L_1 \cap M_j$ et $x' = u(y'')$ avec $y'' \in M_{j-1}$. Puisque

$$u(y - y'') = u(y'') \in M_{j-2},$$

il suit que $y - y' \in M_{j-1}$ et donc que

$$y \in L_0^j \cap (M_{j-1} + (L_1 \cap M_j)) = \{0\}.$$

Par conséquent $x = 0$.

De plus $u(L_0^j) \subset L_1 \cap M_{j-1}$; car si $x \in u(L_0^j)$, $x = u(y)$ avec $y \in L_0^j$; d'où $x \in M_j$ et $x \in L_1 \cap M_{j-1}$.

Or $L_1 \cap M_{j-1} = u(M_j)$. Mais comme $M_j = L_0^j \oplus M_{j-1} \oplus (L_1 \cap M_j)$, il suit que

$$L_1 \cap M_{j-1} = u(L_0^j) + u(M_{j-1}) + u(L_1 \cap M_j) = \\ = u(L_0^j) + (L_1 \cap M_{j-2}) + (L_2 \cap M_{j-1}),$$

ce qui achève de montrer que $u(L_0^j)$ est un supplément algébrique de $(L_1 \cap M_{j-2}) + (L_2 \cap M_{j-1})$ dans $L_1 \cap M_{j-1}$.

Pour ce choix de L_1^j, la restriction u/L_0^j est par définition un épimorphisme de L_0^j sur L_1^j. C'est aussi un monomorphisme; car si $x \in L_0^j$ et $u(x) = 0$, alors $x \in M_1 \cap L_0^j = \{0\}$. Enfin, puisque L_0^j et L_1^j sont tous deux des espaces vectoriels de dimension finie, u/L_0^j est bien un isomorphisme topologique.

Supposons maintenant $k \geqslant 2$ et que l'on ait choisi $u(L_{k-1}^{j+1})$ $(j = 1, 2, \ldots, \nu - k)$ comme sous-espace vectoriel L_k^j; prouvons alors que l'on peut choisir $u(L_k^j)$ pour le sous-espace L_{k+1}^{j-1}. En d'autres termes, prouvons que $u(L_k^j)$ est un supplément algébrique de $(L_{k+2} + M_{j-1}) + (L_{k+1} + M_{j-2})$ dans $L_{k+1} \cap M_{j-1}$.

Nous avons d'abord que

$$u(L_k^j) \cap ((L_{k+2} \cap M_{j-1}) + (L_{k+1} \cap M_{j-2})) = \{0\}.$$

Car, si x est un vecteur de cette intersection, $x = u(y) = x' + x''$, avec $y \in L_k^j$, $x' \in L_{k+2} \cap M_{j-1}$ et $x'' \in L_{k+1} \cap M_{j-2}$. D'où $x' = u(y')$ avec $y' \in L_{k+1} \cap M_j$ et $x'' = u(y'')$ avec $y'' \in L_k \cap M_{j-1}$. Puisque $u(y - y'') = u(y') \in L_{k+2} \cap M_{j-1}$, $y - y'' \in L_{k+1} \cap M_{j-2}$ et donc $y \in L_k^j \cap ((L_{k+1} \cap M_{j-2}) + (L_k \cap M_{j-1})) = \{0\}$. Par conséquent $x = 0$.

De plus, $u(L_k^j) \subset L_{k+1} \cap M_{j-1}$; car, si $x \in u(L_k^j)$, $x = u(y)$ avec $y \in L_k^j$; d'où $x \in L_{k+1}$ et $x \in M_{j-1}$.

Or $L_{k+1} \cap M_{j-1} = u(L_k \cap M_j)$. Mais, puisque

$$L_k \cap M_j = L_k^j \oplus (L_{k+1} \cap M_j) \oplus (L_k \cap M_{j-1}),$$

il suit que

$$L_{k+1} \cap M_{j-1} = u(L_k^j) + u(L_{k+1} \cap M_j) + u(L_k \cap M_{j-1}) \\ = u(L_k^j) + (L_{k+2} \cap M_{j-1}) + (L_{k+1} \cap M_{j-2}),$$

ce qui achève de montrer que $u(L_k^j)$ est un supplément algébrique de $(L_{k+2} \cap M_{j-1}) + (L_{k+1} \cap M_{j-2})$.

Pour ce choix de L_k^j, la restriction $u|L_{k-1}^{j+1}$ est par définition un épimorphisme de L_{k-1}^{j+1} sur L_k^j. C'est aussi un monomorphisme; car si $x \in L_{k-1}^{j+1}$ et si $u(x) = 0$, alors il existe $z \in L_0^{k+j}$ tel que $x = u^{k-1}(z)$, en vertu de la manière dont ont été choisis les

sous-espaces vectoriels L_{k-1}^{j+1}, L_{k-2}^{j+2}, ..., L_{k+j-1}^{1}; mais $u(x) = u^k(z) = 0$, d'où $z \in M_k$; ainsi $z \in L_0^{k+j} \cap M_k = \{0\}$. Enfin, puisque les sous-espaces vectoriels L_{k-1}^{j+1} et L_k^j sont de dimension finie, u/L_{k-1}^{j+1} est un isomorphisme topologique.

(*ii*) Puisque L_q^1 $(0 \leqslant q \leqslant \nu - 1)$ est contenu dans M_1, il est évident que u/L_q^1 est l'homomorphisme nul.

(*iii*) u/M_ν est un homomorphisme topologique de M_ν en lui-même, car il est l'extension à M_ν des homomorphismes topologiques u/L_p^q $(0 \leqslant q,\ 1 \leqslant p,\ p + q \leqslant \nu)$. La manière dont sont choisis les sous-espaces vectoriels L_p^q montre que les images successives $(u/M_\nu)^k(M_\nu)$ $(1 \leqslant k \leqslant \nu)$ sont $L_1 \cap M_{\nu-1}$, $L_2 \cap M_{\nu-2}$, ..., $L_{\nu-1} \cap M_1$, $\{0\}$ et donc que u/M_ν est un endomorphisme nilpotent d'ordre ν. Enfin, il est évident que les noyaux successifs de u/M_ν sont identiques à ceux de u.

(*iv*) u/L_ν est un monomorphisme. Car si $x \in L_\nu$ et si $u(x) = 0$, alors $x \in L_\nu \cap M_1 = \{0\}$.

C'est aussi un épimorphisme. Car, quel que soit $y \in L_\nu$, il existe un $x \in L_{\nu-1}$ tel que $y = u(x)$; or x se décompose d'une manière et d'une seule en $x = x_1 + x_2$ avec $x_1 \in L_{\nu-1}^1$ et $x_2 \in L_\nu$; d'où $y = u(x_2)$.

Enfin, si V est un voisinage de o dans L_ν, il existe un voisinage W de o dans E, tel que $V = W \cap L_\nu$. Alors $(u/L_\nu)(V) = u(W) \cap L_\nu$, ce qui est un voisinage de o dans L_ν, donc u/L_ν est une application ouverte de L_ν sur lui-même.

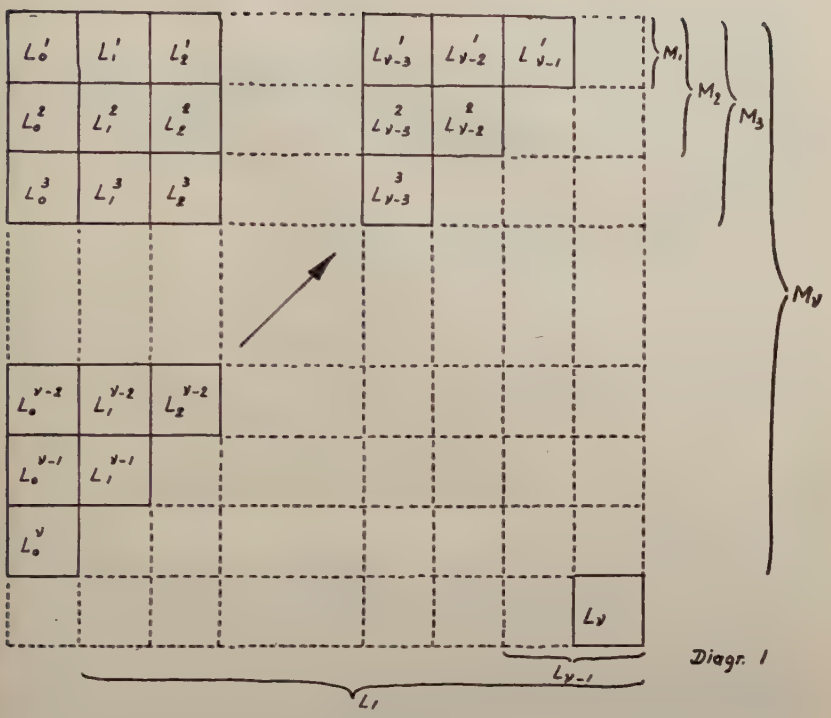
De ces trois remarques, on conclut que u/L_ν est un automorphisme bicontinu de L_ν.

(*v*) D'après ce qui précède, on sait déjà que $L_\nu = u(L_\nu)$. Soit maintenant un sous-espace vectoriel L de E tel que $L \subset u(L)$. Par conséquent $L \subset u^\nu(L)$. Dès lors, quel que soit $x \in L$, il existe $y \in L$, tel que $x = u^\nu(y)$. Or y se décompose d'une manière et d'une seule en $y = y_1 + y_2$ avec $y_1 \in L_\nu$ et $y_2 \in M_\nu$. Ceci implique que $x = u^\nu(y_1) \in L_\nu$ ou que $L \subset L_\nu$.

De même, la manière dont sont choisis les sous-espaces (L_k^j) montre que $u^{-1}(M_\nu) = M_\nu$. Soit maintenant un sous-espace vectoriel M de E tel que $u^{-1}(M) \subset M$. Alors $u^{-\nu}(M) \subset M$. Or, quel que soit $x \in M_\nu$, $u^\nu(x) = 0$; donc $x \in u^{-\nu}(0) \subset u^{-\nu}(M) \subset M$.

3. Réduction d'un endomorphisme de Riesz

Proposition 7. — *Un endomorphisme de Riesz u sur un espace*



Diagr. 1

localement convexe séparé E *peut être décomposé en la somme de deux applications linéaires continues ouvertes* u_{L} *et* u_{M} *de* E *en lui-même ayant les propriétés suivantes :*

(*i*) $u_{\mathrm{L}} \circ u_{\mathrm{M}} = u_{\mathrm{M}} \circ u_{\mathrm{L}} = 0$;

(*ii*) u_{L} *est un endomorphisme de Riesz d'ordre au plus égal à un sur* E; *son noyau est identique à* M_ν, *son image à* L_ν; *la restriction de* u_{L} *à* L_ν *est un automorphisme bicontinu de* L_ν, *identique à la restriction de* u *à* L_ν.

(*iii*) u_{M} *est un endomorphisme nilpotent de rang fini sur* E, *dont l'ordre de nilpotence est égal à l'ordre* ν *de* u; *les noyaux de ses puissances successives sont* $\mathrm{L}_\nu \oplus \mathrm{M}_1$, $\mathrm{L}_\nu \oplus \mathrm{M}_2$, ..., $\mathrm{L}_\nu \oplus \mathrm{M}_\nu$ $(= \mathrm{E})$; *les images de ses puissances successives sont*

$$\mathrm{L}_1 \cap \mathrm{M}_\nu, \mathrm{L}_2 \cap \mathrm{M}_\nu, \ldots, \mathrm{L}_\nu \cap \mathrm{M}_\nu \ (= \{0\});$$

la restriction de u_{M} *à* M_ν *est identique à la restriction de* u *à* M_ν.

(*iv*) *La décomposition* $u = u_{\mathrm{L}} + u_{\mathrm{M}}$ *est unique dans le sens suivant :* si $u = t_{\mathrm{L}} + t_{\mathrm{M}}$ *où* t_{L} (resp. t_{M}) *est une application linéaire*

continue de E *dans lui-même, telle que* $t_L(E) \subset L_\nu$ (resp. $t_M(E) \subset M_\nu$), *alors* $t_L = u_L$ *et* $t_M = u_M$.

En effet (*i*) $E = L_\nu \oplus M_\nu$, ce qui signifie que l'application identique e de E sur E se décompose d'une seule manière en la somme de deux projections continues p_L et p_M de E dans E ainsi définies :

$$e = p_L + p_M;\ p_L \circ p_M = p_M \circ p_L = 0;$$
$$p_M : E \to E;\ p_M(E) = M_\nu;\ p_M^{-1}(0) = L_\nu;$$
$$p_L : E \to E;\ p_L(E) = L_\nu;\ p_L^{-1}(0) = M_\nu.$$

Quel que soit $x \in E$, $x = x_L + x_M$ avec $x_L \in L_\nu$ et $x_M \in M_\nu$. Alors $(u \circ p_L)(x) = u(x_L)$ et $u \circ p_M(x) = u(x_M)$. Mais

$$(p_L \circ u)(x) = p_L(u(x_L) + u(x_M)) = p_L(u(x_L)) = u(x_L)$$
$$\text{et } (p_M \circ u)(x) = u(x_M).$$

D'où $u \circ p_L = p_L \circ u$ et $u \circ p_M = p_M \circ u$. On pose $u_L = u \circ p_L$ et $u_M = u \circ p_M$.

Évidemment, $u = u \circ e = u \circ (p_L + p_M) = u_L + u_M$; $u_L \circ u_M = (u \circ p_L) \circ (p_M \circ u) = 0$ et de même $u_M \circ u_L = 0$.

(*ii*) u_L est évidemment une application linéaire continue de E dans E.

On a $M_\nu \subset u_L^{-1}(0)$; réciproquement, si $u_L(x) = 0$, $u(x) \in M_\nu$ et donc $x \in M_{\nu+1} = M_\nu$, ce qui entraîne que M_ν est le noyau de u_L.

On a aussi $u_L(E) \subset L_\nu$; réciproquement, si $x \in L_\nu$, il existe $y \in L_{\nu-1}$, pour lequel $u(y) = x$; alors $u_L(y) = p_L(u(x)) = p_L(x) = x$; donc $u_L(E) = L_\nu$.

Puisque $u_L = u \circ p_L$, la restriction de u_L à L_ν est identique à la restriction de u à L_ν; c'est donc un automorphisme bicontinu de L_ν.

On déduit de ce fait que u est un homomorphisme ouvert de E sur L_ν. En effet, quel que soit le voisinage V de o dans E, il existe un voisinage W_L de o dans L_ν et un voisinage W_M de o dans M_ν, tel que $W_L + W_M \subset V$. Or $u_L(W_L + W_M) = u_L(W_L) \subset u(V)$ et comme $u_L(W_L)$ est un voisinage de o dans L_ν, il suit que $u(V)$ l'est aussi.

Par récurrence sur n, on prouve sans peine que $u_L^n(E) = L_\nu$ et que $(u_L^n)^{-1}(0) = M_\nu$, quel que soit $n \in \mathbf{N}^*$, ce qui achève d'établir que u_L est un endomorphisme de Riesz d'ordre au plus égal à *un* sur E.

Si u est un endomorphisme de Riesz d'ordre nul, u_L est aussi d'ordre nul; si $\nu \geqslant 1$, alors u_L est d'ordre *un* exactement.

(*iii*) u_M est évidemment une application linéaire continue de E dans E.

On a évidemment $L_\nu \subset u_M^{-1}(0)$ et $M_1 \subset u_M^{-1}(0)$, d'où $L_\nu \oplus M_1 \subset u_M^{-1}(0)$. D'autre part, si x est tel que $u_M(x) = 0$, alors, puisque $x = x_L + x_M$, il suit que $u_M(x) = u_M(x_M) = u(x_M) = 0$ ou que $x_M \in M_1$. Donc $u_M^{-1}(0) = L_\nu \oplus M_1$.

On a encore $u_M(E) \subset p_M(L_1) = L_1 \cap M_\nu$. D'autre part, si $x \in L_1 \cap M_\nu$, il existe $z \in E$ tel que $p_M(u(z)) = u_M(z) = x$, ce qui entraîne $L_1 \cap M_\nu \subset u_M(E)$. Donc $u_M(E) = L_1 \cap M_\nu$ et u_M est un endomorphisme de rang fini de E.

Puisque $u_M = u \circ p_M$, la restriction de u_M à M_ν est identique à la restriction de u à M_ν.

On prouve sans peine que, pour tout $n \in \mathbf{N}^*$, $u_M^{-n}(0) = L_\nu \oplus M_n$ et $u_M^n(E) = L_n \cap M_\nu$, ce qui entraîne que, pour $n \geqslant \nu$,

$$u_M^{-n}(0) = L_\nu \oplus M_\nu = E \text{ et } u_M^n(E) = \{0\},$$

tandis que, pour $n < \nu$, $u_M^{-n}(0) \neq E$ et $u_M^n(E) \neq \{0\}$. Donc u_M est une application nilpotente d'ordre ν de E.

Enfin, on prouve, de la même manière que pour u_L, que u_M est un homomorphisme ouvert de E sur M_ν.

(*iv*) Pour tout $x \in M_\nu$, $u(x) = t_L(x) + t_M(x)$; donc $t_L(x) \in M_\nu \cap L_\nu = \{0\}$; dès lors $t_L/M_\nu = 0$; de même $t_M/L_\nu = 0$. Comme $x = x_M + x_L$, on a $u(x) = u_L(x_L) + u_M(x_M) = t_L(x_L) + t_M(x_M)$, ce qui entraine $u_L(x_L) - t_L(x_L) = t_M(x_M) - u_M(x_M) \in L_\nu \cap M_\nu = \{0\}$. Il suit que $u_L = t_L$ et $u_M = t_M$.

4. Caractérisation dans $\mathscr{L}(E)$ d'un endomorphisme de Riesz

Théorème 1. — *Soit u un endomorphisme continu d'un espace localement convexe séparé E en lui-même. Pour que u soit un endomorphisme de Riesz, il faut et il suffit qu'il se décompose en la somme de deux endomorphismes v et w de E, tels que*

a) v soit un automorphisme bicontinu de E;

b) w soit un endomorphisme de rang fini de E;

c) $v \circ w = w \circ v$.

La condition est nécessaire.

En effet, on sait déjà que $u = u_L + u_M$. On pose $v = u_L + p_M$: v est donc une application linéaire continue de E en lui-même.

v est un monomorphisme. Car si $x \in E$ est tel que $v(x) = 0$,

alors $u_L(x_L) + x_M = 0$; mais $u_L(x_L) \in L_\nu$, ce qui entraîne $u_L(x_L) = x_M = 0$. Comme u_L est biunivoque dans L_ν, on a aussi $x_L = 0$; par conséquent, $x = 0$ et v est biunivoque.

v est un épimorphisme. Car, soit $y \in E$; alors $y = y_L + y_M$ avec $y_L \in L_\nu$ et $y_M \in M_\nu$. Puisque u_L/L_ν est un épimorphisme de L_ν, il existe $x_L \in L_\nu$ tel que $u_L(x_L) = y_L$. Ainsi

$$v(x_L + y_M) = u_L(x_L) + y_M = y_L + y_M = y,$$

ce qui prouve que v est une application de E *sur* E.

Enfin v est un homomorphisme ouvert de E sur E. Car, pour tout voisinage V de 0 dans E, il existe un voisinage W_L de 0 dans L_ν et un voisinage W_M de 0 dans M_ν tels que $W_L + W_M \subset V$. Alors $v(V) \supset v(W_L + W_M) = u_L(W_L) + p_M(W_M) = u_L(W_L) + W_M$; ce dernier ensemble étant un voisinage de 0 dans E, il suit de l'inclusion précédente que v est une application ouverte de E sur E.

On pose $w = u_M - p_M$: w est donc une application linéaire continue de E dans E.

w est de rang fini. En effet, $w(E) = u_M(E) - p_M(E) \subset M_\nu$. Réciproquement, soit $x \in M_\nu$. Alors $u^\nu(x) = 0$ et $x = p_M(x) = (p_M \circ (e - u^\nu))(x) = (p_M \circ (e - u)) \circ (e + u + u^2 + \ldots + u^{\nu-1})(x)$. Or $p_M \circ (e - u) = p_M \circ ((p_L + p_M) - (u_L + u_M)) = p_M - u_M = -w$. D'où si l'on pose $y = -(e + u + u^2 + \ldots + u^{\nu-1})(x) \in E$, il vient $x = w(y)$, ce qui implique que $M_\nu \subset w(E)$. Par conséquent $M_\nu = w(E)$.

$v \circ w = (u_L + p_M) \circ (u_M - p_M) = p_M \circ (u - e)$ et $w \circ v = (u - e) \circ p_M$. Comme on a prouvé au début de la preuve de la proposition 7 que $u \circ p_M = p_M \circ u$, il en résulte que $v \circ w = w \circ v$.

Pour montrer que la condition est suffisante, il suffit d'établir la proposition suivante, qui est plus générale.

PROPOSITION 8. — *Soient v et w deux applications linéaires continues d'un espace localement convexe séparé* E, *vérifiant les conditions suivantes* :

a) *v est un endomorphisme de Riesz*;

b) *w est un endomorphisme de rang fini*;

c) $v \circ w = w \circ v$.

Alors $u = v + w$ est un endomorphisme de Riesz.

En effet, d'après G. Köthe ([5], satz 7, p. 102), u est un homomorphisme ouvert de E sur $L_1(u)$, $M_1(u)$ est un sous-espace vectoriel de dimension finie de E et $L_1(u)$ est un sous-espace vec-

toriel fermé de E. Puisque v et w sont commutatifs,

$$u_n = v_n + \binom{n}{1} v^{n-1} \circ w + \binom{n}{2} v^{n-2} \circ w + \ldots + \binom{n}{1} v \circ w^{n-1} + w^n,$$

et puisque l'ensemble des endomorphismes de rang fini de E est un idéal dans l'algèbre $\mathscr{L}$ (E) des endomorphismes de E, il suit que, quel que soit $n \in \mathbf{N}^*$, $u^n = v^n + r$, où r est de rang fini. Or v^n est un endomorphisme de Riesz. Appliquant à u^n la proposition de G. Köthe citée plus haut, on en conclut que u vérifie les axiomes (R. I) à (R. III).

On sait que $\mathrm{M}_1(u) \cap v^{-1}(w(\mathrm{E}))$. D'où dim $\mathrm{M}_1(u) \leqslant \dim(v^{-1}(w(\mathrm{E}))) \leqslant \dim \mathrm{M}_1(v) + \dim w(\mathrm{E})$. En général, soit

$$x \in \mathrm{M}_1(u^n);\ u^n(x) = (v + w)^n(x) = 0.$$

D'où, puisque v et w commutent,

$$v^n(x) = -\binom{n}{1} v^{n-1} \circ w(x) - \binom{n}{2} v^{n-2} \circ w^2(x) - \ldots - w^n(x)$$

ce qui implique que $v^n(x) \in w(\mathrm{E})$ et donc que $\mathrm{M}^n(u) \subset v^{-n}(w(\mathrm{E}))$. Ainsi dim $\mathrm{M}_n(u) \leqslant \dim v^{-n}(w(\mathrm{E})) \leqslant \dim \mathrm{M}_n(v) + \dim w(\mathrm{E})$, quel que soit $n \in \mathbf{N}^*$.

Or v est un endomorphisme de Riesz; donc il existe un entier ν tel que dim $\mathrm{M}_n(v) \leqslant \dim \mathrm{M}_\nu(v)$, quel que soit $n \in \mathbf{N}$. Par conséquent, $(\mathrm{M}_n(u))_{u \in \mathbf{N}}$ forme une suite croissante de sous-espaces vectoriels de E, dont la dimension ne peut dépasser un entier donné. C'est donc qu'elle vérifie l'axiome (R. IV).

Soit E* le dual algébrique de E, ${}^t u, {}^t v, {}^t w$ les transposées algébriques de u, v, w respectivement. On sait que $(\mathrm{L}_n(u))^* = \mathrm{M}_n({}^t u)$, $(\mathrm{L}_n(v))^* = \mathrm{M}_n({}^t v)$, quel que soit $n \in \mathbf{N}^*$; d'où codim $\mathrm{L}_n(u) = \dim \mathrm{M}_n({}^t u)$ et codim $\mathrm{L}_n(v) = \dim \mathrm{M}_n({}^t v)$. Enfin, on sait aussi que, puisque w est de rang fini, dim $w(\mathrm{E}) = \dim {}^t w(\mathrm{E})$.

Or, de l'inclusion $\mathrm{M}_n({}^t u) \subset {}^t v^{-n}({}^t w(\mathrm{E}))$, on tire que

$$\dim \mathrm{M}_n({}^t u) \leqslant \dim \mathrm{M}_n({}^t v) + \dim w(\mathrm{E}),$$

et donc que codim $\mathrm{L}_n(u) \leqslant$ codim $\mathrm{L}_n(v) + \dim w(\mathrm{E})$, quel que soit $n \in \mathbf{N}^*$.

Comme v est un endomorphisme de Riesz, il existe $\nu \in \mathbf{N}$ tel que codim $\mathrm{L}_n(u) \leqslant$ codim $\mathrm{L}_\nu(v) + \dim w(\mathrm{E})$, quel que soit $n \in \mathbf{N}$. Il s'en suit que la suite $(\mathrm{L}_n(u))$ décroissante de sous-espaces vectoriels de E vérifie l'axiome (R. V), ce qui achève la preuve de la proposition 8 et du théorème 1.

Le Dr. F. Ruston, qui nous a signalé la condition *c*) dans le théorème 1 et la proposition 8, nous a fait remarquer qu'un exemple de Yood montre que la commutativité est nécessaire. Dans le cas où v et w ne commutent pas, on aurait

$$\dim \mathrm{M}_n(u) \leqslant \dim \mathrm{M}_n(v) + n \dim w \ (\mathrm{E})$$
$$\operatorname{codim} \mathrm{L}_n(u) \leqslant \operatorname{codim} \mathrm{L}_n(v) + n \dim w \ (\mathrm{E})$$

et l'on ne pourrait pas conclure que u vérifie les conditions (R. IV) et (R. V).

5. Équations linéaires dans E

Proposition 9. — *Soit u un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur un espace localement convexe séparé* E. *L'application $e - u$, où e représente l'application identique de* E *sur lui-même, se décompose en la somme de deux applications linéaires continues v_{L} et v_{M} de* E *en lui-même, ayant les propriétés suivantes* :

a) $v_{\mathrm{L}} \circ v_{\mathrm{M}} = v_{\mathrm{L}} \circ v_{\mathrm{M}} = 0$;

b) $\mathrm{M}_\nu(u) \subset \mathrm{M}_1(v_{\mathrm{L}})$, $\mathrm{L}_1(v_{\mathrm{L}}) \subset \mathrm{L}_\nu(u)$ *et la restriction de v_{L} à $\mathrm{L}_\nu(u)$ est identique à la restriction de $e - u$ à $\mathrm{L}_\nu(u)$*;

c) v_{M} *est de rang fini*; $\mathrm{L}_\nu(u) \subset \mathrm{M}_1(v_{\mathrm{M}})$; $\mathrm{L}_1(v_{\mathrm{M}}) \subset \mathrm{M}_\nu(u)$ *et la restriction de v_{M} à $\mathrm{M}_\nu(u)$ est identique à la restriction de $e - u$ à $\mathrm{M}_\nu(u)$*;

d) *la décomposition $e - u = v_{\mathrm{L}} + v_{\mathrm{M}}$ est unique dans le sens suivant : si $e - u = t_{\mathrm{L}} + t_{\mathrm{M}}$ où t_{L}* (resp. t_{M}) *est un endomorphisme de* E *tel que $t_{\mathrm{L}}(\mathrm{E}) \subset \mathrm{L}_\nu(u)$* (resp. $t_{\mathrm{M}}(\mathrm{E}) \subset \mathrm{M}_\nu(u)$), *alors $t_{\mathrm{L}} = v_{\mathrm{L}}$ et $t_{\mathrm{M}} = v_{\mathrm{M}}$.*

En effet, reprenant les notations de la proposition 7, on pose $v_{\mathrm{L}} = p_{\mathrm{L}} \circ (e - u) = (e - u) \circ p_{\mathrm{L}}$ et $v_{\mathrm{M}} = p_{\mathrm{M}} \circ (e - u) = (e - u) \circ p_{\mathrm{M}}$.

Pour ce choix de v_{L} et de v_{M}, on a les relations *a*).

De $v_{\mathrm{L}} = (e - u) \circ p_{\mathrm{L}}$, on tire que $\mathrm{M}_\nu(u) \subset \mathrm{M}_1(v_{\mathrm{L}})$; de $v_{\mathrm{L}} = p_{\mathrm{L}} \circ (e - u)$, on obtient que $\mathrm{L}_1(v_{\mathrm{L}}) \subset \mathrm{L}_\nu(u)$. Enfin, du fait que $p_{\mathrm{L}}/\mathrm{L}_\nu$ est l'application identique de $\mathrm{L}_\nu(u)$ sur lui-même, il est évident que $v_{\mathrm{L}}/\mathrm{L}_\nu(u)$ est identique à $e - u/\mathrm{L}_\nu$, ce qui achève de montrer que v_{L} a les propriétés *b*).

On vérifie de la même manière que v_{M} a les propriétés *c*).

Enfin à supposer que $e - u = t_{\mathrm{L}} + t_{\mathrm{M}}$, pour tout $x \in \mathrm{M}_\nu(u)$, $u^\nu(t_{\mathrm{L}}(x)) = u^\nu((e - u)(x) - t_{\mathrm{M}}(x)) = u^\nu(x) - u^{\nu+1}(x) = 0$; donc $t_{\mathrm{L}}(x) \in \mathrm{M}_\nu \cap \mathrm{L}_\nu = \{0\}$ ou $t_{\mathrm{L}}/\mathrm{M}_\nu = 0$. De même $t_{\mathrm{M}}/\mathrm{L}_\nu = 0$. On

prend alors $x = x_L + x_M$ quelconque dans E; on a

$$(t_L + t_M)(x) = t_L(x_L) + t_M(x_M) = (v_L + v_M)(x) = v_L(x_L) + v_M(x_M),$$

ce qui entraîne

$$t_L(x_L) - v_L(x_L) = v_M(x_M) - t_M(x_M) \in L_v \cap M_v = \{0\}.$$

Donc $t_L = v_L$ et $t_M = v_M$, ce qui achève de prouver la proposition 9.

Posons $w_L = e - v_L$ et $w_M = e - v_M$.

Corollaire 1. — *w_L est un automorphisme bicontinu de E. $u = w_L \circ w_M = w_M \circ w_L$.*

En effet, $w_L = e - v_L = (p_L + p_M) - p_L + u_L = u_L + p_M$, qui est l'automorphisme bicontinu de E, défini par le théorème 1.

De plus

$$u = e - v = e - v_L - v_M = e - v_L - v_M + v_L \circ v_M = w_L \circ w_M;$$

de même $u = w_M \circ w_L$.

Corollaire 2. — *Quel que soit $n \in \mathbf{N}$,*

(i) Les équations $u^n(x) = 0$ et $w_M^n(x) = 0$ ont les mêmes solutions.

(ii) w_L^n est un isomorphisme de l'espace des solutions de $u^n(x) = y_0$ sur celui des solutions de l'équation $w_M^n(x) = y_0$.

Du corollaire 1, il résulte que $u^n = w_L^n \circ w_M^n = w_M^n \circ w_L^n$ et, partant, que $w_M^n = w_L^{-n} \circ u^n = u^n \circ w_L^{-n}$.

De ces relations, on déduit que, si $x \in E$ est tel que $u^n(x) = 0$, alors $w_M^n(x) = 0$ et réciproquement.

De même, s'il existe un $x \in E$ tel que $u^n(x) = y_0$, il existe $z = w_L^n(x) \in E$ tel que $w_M^n(z) = (u^n \circ w_L^{-n})(z) = u^n(x) = y_0$; réciproquement, s'il existe $x \in E$ tel que $w_M^n(x) = y_0$, alors $z = w_L^{-n}(x)$ est tel que $u^n(z) = y_0$.

6. Produit de 2 endomorphismes de Riesz

Proposition 10. — *Soient u et v deux endomorphismes de Riesz sur un espace localement convexe séparé. Si $u \circ v = v \circ u$, alors $w = u \circ v$ est un endomorphisme de Riesz sur E.*

En effet, w satisfait à l'évidence à la condition (R. I).

Puisque u est ouvert et que $v^n(E)$ est fermé dans E, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, alors $u^n \circ v^n(E) = w^n(E)$ est fermé dans $u^n(E)$, et donc dans E, puisque u vérifie l'axiome (R. II).

Comme, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, $M_n(w) \subset v^{-n}(M_n(u))$ et que u et v vérifient (R. III), il résulte que

$$\dim M_n(w) \leqslant \dim v^{-n}(M_n(u)) \leqslant \dim M_n(u) + \dim M_n(v) < +\infty .$$

En particulier, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, si ν (resp. μ) représente l'ordre de u (resp. v), $\dim M_n(w) \leqslant \dim M_\nu(u) + \dim M_\mu(v)$, ce qui montre que w vérifie l'axiome (R. IV).

Enfin, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, $\operatorname{codim} L_n(w) \leqslant \operatorname{codim} L_n(u) + \operatorname{codim} L_n(v) \leqslant \operatorname{codim} L_\nu(u) + \operatorname{codim} L_\mu(v)$, ce qui prouve que w vérifie l'axiome (R. V).

L'exemple suivant, dû au Dr. F. Ruston, montre que, dans la proposition, on ne peut se dispenser de la condition $u \circ v = v \circ u$.

Dans $L^1_R(\mathbf{N})$, les endomorphismes suivants

$u(x_1, x_2, x_3, \ldots) = (0, x_2, x_3, \ldots)$

$v(x_1, x_2, x_3, \ldots) = (x_2, x_4, x_1, x_6, x_3, \ldots)$

sont des endomorphismes de Riesz; ils ne commutent pas et leur produit n'est pas un endomorphisme de Riesz.

Dans la preuve de la proposition, la commutativité est entrée en jeu pour établir les deux inégalités

$$\dim M_n(w) \leqslant \dim M_n(u) + \dim M_n(v)$$
$$\operatorname{codim} L_n(w) \leqslant \operatorname{codim} L_n(u) + \operatorname{codim} L_n(v).$$

Généralement, lorsque u et v ne commutent pas, on ne peut que conclure à :

$$\dim M_n(w) \leqslant n(\dim M_1(u) + \dim M_1(v))$$
$$\operatorname{codim} L_n(w) \leqslant n(\operatorname{codim} L_1(u) + \operatorname{codim} L_1(v)).$$

7. Adjoint d'un endomorphisme de Riesz

Soit E′ le dual topologique de E.

Proposition 11. — *Tout endomorphisme de Riesz d'ordre* ν *sur un espace localement convexe séparé* E *est un endomorphisme de Riesz d'ordre* ν *sur* E, *muni de la topologie affaiblie* $\sigma(E, E')$.

En effet, si u est un endomorphisme de Riesz, u est un endomorphisme continu ouvert de E pour la topologie initiale, donc aussi pour la topologie affaiblie $\sigma(E, E')$ (cfr [2], ch. 4, § 4, prop. 9); de plus, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, $L_n(u)$ est un sous-espace vectoriel fermé de E pour la topologie initiale, donc aussi pour la topologie affaiblie $\sigma(E, E')$ (cfr. [2], ch. 4, § 2, prop. 4).

Proposition 12. — *Soit u un endomorphisme sur un espace de Fréchet* E. *Pour que u soit un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur* E *pour la topologie initiale, il faut et il suffit qu'il soit un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur* E *pour la topologie affaiblie* $\sigma(E, E')$.

D'après la proposition 10, la condition est nécessaire. Elle est aussi suffisante. Car si u est un endomorphisme continu ouvert de E sur $u(E)$, pour la topologie affaiblie $\sigma(E, E')$, u est un endomorphisme continu ouvert de E sur $u(E)$ pour la topologie initiale (cfr [2], ch. 4, § 4, Ex. 5); de plus, quel que soit $n \in \mathbf{N}$, si $L_n(u)$ est fermé pour $\sigma(E, E')$, il est fermé pour la topologie initiale (cfr [2], ch. 4, § 2, prop. 4).

Proposition 13. — (*i*) *Si u est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur un espace localement convexe séparé* E, *l'endomorphisme adjoint ${}^t u$ est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur* E′ *pour la topologie faible* $\sigma(E', E)$.

(*ii*) *Réciproquement, soit u un endomorphisme faiblement continu sur* E. *Si son adjoint ${}^t u$ est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur* E′ *pour* $\sigma(E', E)$, *alors u est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur* E *pour la topologie affaiblie* $\sigma(E, E')$.

En effet (*i*) : ${}^t u$ est un endomorphisme continu ouvert de E′ sur ${}^t u(E')$ pour la topologie faible $\sigma(E', E)$ (cfr [2], ch. 4, § 4, prop. 9).

Nous posons, quel que soit $n \in \mathbf{N}$,

$$ {}^t M_n = M_n({}^t u) \quad \text{et} \quad {}^t L_n = L_n({}^t u). $$

Or ${}^t M_n = L_n^0$ (cfr [2], ch. 4, § 1, cor. prop. 2). Mais, puisque L_n est un sous-espace vectoriel de codimension finie, fermé dans E pour $\sigma(E, E')$, ${}^t M_n$ est un sous-espace vectoriel de dimension finie dans E′ (cfr [2], ch. 4, § 1, rem. de la prop. 7).

${}^t L_n$ est un sous-espace vectoriel fermé de E′ pour la topologie faible $\sigma(E', E)$ (cfr [2], ch. 4, § 4, prop. 4).

$E = L_\nu + M_\nu$ entraîne que ${}^t L_\nu \cap {}^t M_\nu = \{0\}$. Donc ${}^t M_\nu = {}^t M_{\nu+1}$, car, si $x' \in {}^t M_{\nu+1}$, ${}^t u^\nu(x') = y' \in {}^t L_\nu$ et ${}^t u^\nu(y') = 0$ entraînent que $y' \in {}^t L_\nu \cap {}^t M_\nu$ ou que $y' = 0$, c'est-à-dire que ${}^t M_\nu = {}^t M_{\nu+1}$. Par conséquent ${}^t u$ vérifie (R. IV).

Puisque $M_\nu = M_{\nu+1}$ et que $M_\nu^0 = {}^t L_\nu$ et $M_{\nu+1}^0 = {}^t L_{\nu+1}$, il suit que ${}^t u$ vérifie (R. V).

Donc ${}^t u$ est un endomorphisme de Riesz sur E′ pour $\sigma(E', E)$, dont l'ordre ${}^t\nu$ est inférieur à ν. Reste à prouver que $\nu \leqslant {}^t\nu$. Ce sera chose faite, lorsqu'on aura prouvé que, si ${}^t u$ est un endomorphisme de Riesz sur E′ pour $\sigma(E', E)$, d'ordre ${}^t\nu$, u est un endomorphisme de Riesz sur E pour $\sigma(E, E')$ d'ordre $\nu \leqslant {}^t\nu$.

On sait déjà que, dans ces conditions, u est un homomorphisme continu ouvert de E pour la topologie affaiblie $\sigma(E, E')$. Donc u vérifie (R. I).

Puisque $M_n = ({}^t L_n)^0$ et que ${}^t L_n$ est $\sigma(E', E)$ — fermé et de codimension finie, M_n est de dimension finie ([2], ch. 4, § 1, rem. de la prop. 7). Donc u vérifie (R. III).

Puisque ${}^t u$ est ouvert pour $\sigma(E', E)$, L_n est fermé dans E pour $\sigma(E, E')$. Donc u vérifie (R. II).

Comme $E' = {}^t L_{t_\nu} + {}^t M_{t_\nu}$, on aura $L_{t_\nu} \cap M_{t_\nu} = (0)$ et par conséquent $M_{t_\nu} = M_{t_{\nu+1}}$. Donc u vérifie (R. IV).

Enfin, puisque ${}^t M_n = (L_n)^0$, $(L_n)^{00} = ({}^t M_n)^0$; mais puisque L_n est $\sigma(E, E')$-fermé, $L_n = ({}^t M_n)^0$. Alors du fait que ${}^t M_{t_\nu} = {}^t M_{t_{\nu+1}}$, on tire que $L_{t_\nu} = L_{t_{\nu+1}}$. Donc u vérifie (R. V).

u est donc un endomorphisme de Riesz, tel que son ordre $\nu \leqslant {}^t\nu$.

Corollaire 1. — *Soit u une application linéaire faiblement continue d'un espace de Fréchet dans lui-même. Pour que u soit un endomorphisme de Riesz d'ordre ν, il faut et il suffit que son adjointe ${}^t u$ soit un endomorphisme d'ordre ν sur E′ pour la topologie faible $\sigma(E', E)$.*

Corollaire 2. — *Si u est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur un espace normé E, son adjoint ${}^t u$ est un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur E′ pour la topologie forte $\beta(E', E)$.*

En effet, ${}^t u$ vérifie (R. I) (cfr [2], ch. 4, § 5, ex. 12 *a*). Par le théorème de Banach, ${}^t L_n$ est fermé dans E′ pour $\beta(E', E)$; donc ${}^t u$ vérifie (R. II). Le reste du corollaire suit de la proposition 13.

Corollaire 3. — *Soit u un endomorphisme d'un espace de Banach E. Pour que u soit un endomorphisme de Riesz d'ordre ν sur E pour la topologie initiale, il faut et il suffit que son adjoint ${}^t u$ soit un endomorphisme d'ordre ν sur E′ pour la topologie forte $\beta(E', E)$.*

En effet ${}^t u$ est un endomorphisme ouvert continu de E′ pour $\beta(E', E)$ si et seulement si u est un endomorphisme ouvert continu

de E pour la topologie initiale. (cfr [2], ch. 4, § 5, ex. 12 *b*)). Dans les deux cas, par application du théorème de Banach, on montre que L_n et ${}^tL_n$ sont des sous-espaces vectoriels de E et E′ respectivement, pour la topologie initiale et pour la topologie forte respectivement.

REFERENCES

[1] A. Altman, On linear functional equations in (B_0) spaces, *Studia Mathematica* **15** (1956), 131-135.

[2] N. Bourbaki, Espaces vectoriels topologiques, *A. S. I.* n° 1189, Paris 1953.

[3] A. Deprit, Sous-espaces vectoriels d'un espace localement convexe séparé, *Bull. cl. Sc. Acad. royale Belg.* **57** (1956), novembre.

[4] M. Hukuhara, Théorie des endomorphismes de l'espace vectoriel, *Journ. Fac. Sc. Univ. Tokyo* **7** (1954), 129-192.

[5] G. Köthe, Zur Theorie der kompakten Operatoren in lokalconvexen Raümen, *Port. Math.* **13** (1954), 97-104.

[6] F. Riesz, Ueber lineare Funktionalgleichungen, *Acta Math.* **41** (1918), 71-98.

[5] A. F. Ruston, Operators with a Fredholm Theory, *Journ. Lond. Math. Soc.* **29** (1954), 318-326.

[8] A. F. Ruston, Fredholm Formulae and the Riesz Theory, *Proc. Intern. Congress Math.* 1954, **2** (1954), 164-165.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome **70**, nº IV, p. 184-193

Les lois de conservation de la Physique, leurs combinaisons et leur éventuelle interdépendance

NOTE DE

H. JANNE d'OTHÉE

Dans un Article intitulé *De la portée de l'explication dans la Physique contemporaine* et publié dans les MÉMOIRES DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES DE LIÈGE [(4), t. VIII, 1948, pp. 239-308], nous avons souligné la notable différence existant entre le mode d'intellection scientifique et le mode d'intellection philosophique, avons cherché à caractériser nettement cette différence, mais avons en même temps insisté sur l'unité de la raison humaine, unité qui subsiste en dépit du fait que la raison recourt tantôt à l'un de ces modes, tantôt à l'autre.

Nous ne reviendrons pas à nouveau sur ces considérations, mais nous nous bornerons à rappeler que, en Science empiriologique, ainsi d'ailleurs qu'en Mathématique pure, l'explication que se forge l'intellection recourt essentiellement à une « identification ». C'est Emile MEYERSON, semble-t-il, qui a mis le mieux cela en relief.

En particulier, dans la *Physique de la Quantité* ou *Physique mathématique*, l'identification doit s'opérer et se contrôler dans le cadre « Espace-Temps », conformément aux vues cartésiennes. Or, si l'identification peut se poursuivre, en général, sans grandes difficultés lorsqu'elle n'utilise que des notions spatiales (ce qui a lieu en Géométrie), elle devient incomparablement plus malaisée à opérer dans l'Univers spatiotemporel, c'est-à-dire lorsqu'elle doit recourir à la fois à des notions temporelles et à des notions spatiales (ce qui a lieu en Physique). La raison en est bien simple : le temps est, en effet, le facteur essentiel du « devenir » et le devenir est la pierre d'achoppement du processus d'identification, comme l'avaient déjà pressenti les philosophes grecs éléates et ioniens.

Si l'on veut proposer une explication en Physique, on devra

en somme procéder indirectement et introduire des « propriétés », d'ailleurs purement signalétiques, ou « qualités », — n'ayant rien de commun avec les « qualités propres » des philosophes, — qui puissent conserver leur identité dans l'évolution temporelle du phénomène. Comme l'espèce d'une pareille qualité est proposée une fois pour toutes, cette identité devra porter, évidemment, *sur la mesure*, c'est-à-dire sur le caractère *quantitatif* de la propriété en question (la qualité dont il s'agit ici, étant purement externe et signalétique, ne s'oppose nullement à la quantité). La mesure de la qualité constituera un « invariant temporel » et le Principe fondamental qui énoncera cette invariance méritera le nom de « Principe de conservation ».

Il a fallu trois siècles, nous le savons, pour arriver à reconnaître quelles doivent être les qualités en question, pour fournir une explication aussi complète que possible, pour rendre compte exhaustivement des divers phénomènes observés. Si ces qualités ne sont pas purement nominales ou même pas complètement gratuites, — comme l'étaient les fameuses « qualités occultes » des philosophes scientistes médiévaux, — elles ne nous font cependant nullement découvrir la nature intime du monde qui nous entoure, ni saisir le « pourquoi » des phénomènes qui y jouent. C'est la raison pour laquelle nous nous croyons autorisé à les appeler également « occultes », avec des penseurs tels qu'Arthur Schopenhauer, en dépit des objections qu'Isaac Newton a opposées à l'emploi de ce vocable en pareille occasion.

Dans l'Univers spatiotemporel que nous nous représentons, il y a d'une part des « corps » matériels (le mot matériel est ici employé avec son sens le plus étendu) que nous regardons, au moins momentanément dans notre étude, comme « passifs », et d'autre part des « moteurs » ayant un rôle actif, c'est-à-dire destinés à agir sur les corps passifs. Il s'agit ici de l'« action transitive » de la Philosophie Naturelle. Les qualités invoquées pourront, suivant le cas, n'être attribuées qu'aux corps seulement; ou bien qu'aux moteurs seulement; ou bien encore à la fois aux corps et aux moteurs. Il va de soi que, dans ce dernier cas, les qualités, habillées ou affublées du même nom, seront logiquement distinctes pour les corps et pour les moteurs; nous distinguerons donc, dans ce cas, un « aspect passif » et un « aspect actif » pour les qualités, et nous pourrons regarder l'aspect actif comme un « correspondant vicariant », comme un « prolongement extérieur »

comme un « complément opportun » de l'aspect passif, et cela pour chaque qualité qui possède les deux aspects (*).

Les principes de conservation pourront d'ailleurs ne concerner qu'un aspect ou bien se rapporter à la fois aux deux aspects; cette dernière alternative se présente lors d'une action transitive actuelle.

Les qualités occultes que nous visons actuellement sont celles invoquées dans la Physique dite « classique »; nous ferons toutefois quelques allusions aux développements plus récents de la Physique.

* * *

Les qualités occultes que les Physiciens des siècles passés ont introduites graduellement sont tout d'abord

1) la masse inerte,
2) l'impulsion, passive et active,
3) l'énergie, passive et active,
4) l'entropie,
5) la charge électrique,
6) le moment magnétique.

Cette liste n'est d'ailleurs ni exhaustive ni définitive; nous y avons assimilé à titre gratuit la masse gravifique à la masse inerte.

Nous ne parlerons pas en ce moment des « constantes universelles » de la Physique, car elles se trouvent étrangères à l'objet propre de notre Communication.

Nous nous limiterons d'ailleurs aux quatre premières qualités, en laissant la charge électrique et le moment magnétique pour une étude ultérieure.

1) La *masse inerte*, en Physique classique, n'a évidemment qu'un aspect purement passif; sa mesure est une grandeur purement scalaire, qui est toujours nulle ou positive. La conservation de la masse inerte ne doit, de toute évidence, s'entendre que pour un corps supposé « isolé », c'est-à-dire imaginé soustrait à toute action extérieure (donc sans action transitive). Cette conservation se traduit par une équation scalaire unique, appelée souvent (quoique incorrectement) « équation de continuité ».

2) L'*impulsion* a pour mesure une grandeur vectorielle de l'espace à trois dimensions, donc peut aussi être caractérisée par trois

---

(*) Nous nous excusons d'introduire ici une terminologie spéciale, qui n'est nullement employée dans la littérature épistémologique.

scalaires. Elle possède à la fois un aspect passif (*impulsion passive* ou *quantité de mouvement* ou *momentum*) et un aspect actif (*impulsion active* ou *impulsion de force* ou *impulsion proprement dite*). Sa conservation se traduit par une équation vectorielle ou par trois équations scalaires pour le système (isolé du reste de l'Univers) composé à la fois du corps qui possède l'impulsion passive et du moteur ou force (supposée, par exemple, localisée en son lieu d'émanation), qui est censée agir sur le corps. L'équation vectorielle de conservation devant, dans le cas général, tenir compte de l'action transitive (qui passe du moteur au corps) égale à zéro la différence vectorielle entre l'impulsion passive du corps et l'impulsion active du moteur. Il est important de remarquer que l'impulsion, tant active que passive ne peut acquérir un sens précis que si l'on spécifie au préalable le système de référence spatial auquel on entend rapporter l'impulsion.

Nous dirons un mot plus loin de la notion d'*impulsion potentielle* qu'on a introduite récemment en Physique.

3) L'*énergie* a pour mesure une grandeur purement scalaire qui, en Physique classique, est toujours nulle ou positive. En tant que localisée dans le corps (ce que nous appelons son aspect passif), elle peut être pure énergie de mouvement ou *cinétique* (qui suppose, elle aussi, la spécification du système de référence spatial), ou bien *énergie latente* ou *potentielle* (*). Dans cette énergie latente, que nous nommerons plutôt *énergie interne* (du corps) peut être compris ce que l'on entend par *énergie au repos*. L'énergie possède également l'aspect actif; en tant qu'attribuée à la force agissant sur le corps, elle prend le nom d'*énergie actualisée* ou *travail* (de la force); mais elle peut prendre aussi d'autres formes, par exemple la forme d'une quantité de chaleur cédée (ou soustraite) au corps par conductibilité calorifique ou rayonnement, etc. La conservation de l'énergie, ne devant s'entendre que d'un système isolé du reste de l'Univers, ne pourra régir le phénomène que si, dans ce système, nous comprenons à la fois le corps et le lieu d'émanation de l'énergie active, communiquée au corps par le moteur extérieur en vertu de l'action transitive. L'équation scalaire de conservation de l'énergie doit donc égaler à zéro la différence entre l'énergie passive

(*) La notion de *potentialité* constitue évidemment un nouvel « irrationnel » destiné à sauver la conservation, lorsque celle-ci se trouve en échec avec la modalité actuelle de l'action transitive.

somme de l'énergie cinétique et de l'énergie interne) et l'énergie active (somme du travail de la force et des quantités d'énergie active communiquées au corps sous d'autres formes éventuelles, en vertu de l'action transitive).

Il est intéressant d'observer que, dans la théorie des champs de force centrale, employant le corpuscule comme « corps d'épreuve», l'énergie potentielle de position est habituellement attribuée au champ extérieur au corpuscule et doit, par conséquent, être rangée dans la catégorie des énergies actives; si l'on n'entend pas spéculer sur l'« intérieur » du corpuscule, la seule énergie latente qu'il puisse posséder (passive) est l'énergie au repos. On comprendra l'opportunité de cette remarque au moment où nous parlerons de l'impulsion potentielle.

4) *L'entropie* est normalement localisée dans le corps; c'est pourquoi nous ne lui reconnaissons qu'un seul aspect, savoir l'aspect passif. La conservation proprement dite de cette grandeur, qui est scalaire, ne se réalise jamais rigoureusement, car l'entropie d'un corps isolé doit toujours augmenter au cours du temps; ceci est en rapport avec le fait que l'Univers marche dans un sens déterminé. Ce n'est que dans le cas purement idéal, — cas-limite asymptotique, — de la *réversibilité parfaite* que l'entropie doit se conserver. Nous conviendrons cependant, pour la commodité du langage, de parler encore de « conservation », ce mot étant dorénavant pris dans un sens plus large, mais aussi beaucoup moins précis. Le Principe de la conservation de l'entropie se traduit, dans le cas général, par une seule inégalité scalaire ou, dans le cas-limite asymptotique, par une égalité scalaire; l'inégalité, imprécise par nature, ne peut signifier qu'une tendance et est plus vague qu'une égalité.

* * *

Avant d'aller plus loin, nous ferons une petite digression sur l'*impulsion potentielle*. Une remarque classique de Mécanique souligne que le théorème d'énergie donne encore une intégrale première des équations différentielles du mouvement lorsque la force active, outre une partie (éventuelle) gradient du potentiel scalaire actif (indépendant du temps), comprend encore une partie proportionnelle à la vitesse et orthogonale à celle-ci. L'intégrale première en question traduisant la conservation de l'énergie pour le corpuscule (ici un « point matériel »), il ne figure alors aucun

terme du registre énergétique qui corresponde, du côté actif, à l'impulsion active que possède manifestement cette seconde partie de la force ; autrement dit, il peut figurer, dans l'équation de conservation d'impulsion, un terme qui ne possède pas de correspondant dans le registre énergétique ; c'est à ce terme qu'on a donné, plus ou moins heureusement, le nom d'*impulsion potentielle*. Le qualificatif « potentiel » n'a ici sa justification (d'ailleurs, au plus, partielle) que pour la raison que, dans l'Espace-Temps de Minkowski (Mécanique relativiste corpusculaire ou ondulatoire), chacune des trois composantes scalaires de l'impulsion potentielle joue un rôle formel analogue à celui de l'énergie potentielle active du champ. Dans un pareil cas, ce champ est constitué par la superposition de deux champs partiels qui, — du moins dans le cas stationnaire, — sont respectivement : un champ newtonien (sens large) et un champ laplacien, ou, si l'on veut, un champ lamellaire et un champ solénoïdal ; — comme le serait, en Hydrodynamique classique, le champ de la vitesse dans une masse fluide continue possédant, outre des sources et des fuites, des anneaux de tourbillon. L'impulsion potentielle peut être caractérisée par un « potentiel vecteur ».

* * *

Venons-en maintenant à quelque chose de plus important pour notre objet. On sait que le *Principe de l'inertie de l'énergie* ou encore *Principe de l'impulsion de l'énergie* (*en mouvement*) est une des acquisitions les plus remarquables de la Physique moderne. Ce Principe tend à unifier, — non évidemment dans leur signification cosmologique, mais dans leur simultanéité d'apparition et de présence, ainsi que dans leur souche formelle, — la masse inerte, l'impulsion passive et l'énergie passive ; pour ces trois êtres de raison, les « fondements dans le réel » sont distincts, mais leurs mesures (le module, dans le cas de l'impulsion) restent proportionnelles l'une à l'autre. On pourrait ici peut-être soupçonner un fondement ontologique unique, atteint par l'intellection par des voies diverses. Ce Principe, historiquement découvert à propos de la Relativité, n'est cependant pas lié invariablement à elle, en ce sens que le Principe eût pu être deviné par la Physique classique. Quoi qu'il en soit, il est généralement considéré comme une dépendance, comme un corollaire de la Théorie de la Relativité. La similitude ou parenté formelle qu'entend établir celle-ci entre

les composantes scalaires de l'impulsion et l'énergie, pour les fondre tous quatre en un seul tenseur, n'efface pas, n'annihile pas le moins du monde la nette distinction que leur impose, du point de vue génétique, la Cosmologie. On comprendra alors que, même sous l'angle relativiste (a fortiori, sous l'angle classique), — la conservation d'une de ces qualités n'implique pas, ne nécessite pas généralement la conservation des autres et on regardera les quatre Principes de conservation comme distincts et indépendants l'un de l'autre, bien que, dans l'Espace-Temps de Minkowski, le deuxième et le troisième puissent être unifiés et traduits par une seule équation quadrivectorielle (*). Remarquons cependant que, dans certaines idéalisations de la réalité qu'apporte souvent l'abstraction formelle (elle y est bien obligée, vu la complexité de la réalité objective), il peut arriver, par exemple, que trois de ces Principes (en l'occurrence, les trois premiers) entraînent forcément le quatrième. C'est ce que nous montrons dans un Mémoire qui va paraître prochainement, qui portera le même intitulé que cette Communication, mais qui comprendra des développements formels beaucoup plus étendus.

* * *

Dans le Mémoire en question, intitulé *Les lois de conservation de la Physique, leurs combinaisons et leur éventuelle interdépendance* et publié dans le Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 1956, n° 10 (octobre), nous adoptons non seulement un type déterminé de corps et de moteur, mais encore des hypothèses de travail bien particulières; autrement dit, pour pouvoir obtenir des expressions et égalités maniables, nous poussons assez loin l'abstraction formelle. Nous y étudions le mouvement continu, puis discontinu (dans un cas particulier), dans l'espace euclidien à trois dimensions (avec temps absolu), d'une masse fluide continue isotrope, douée de masse inerte, de viscosité obéissant à la loi linéaire de Navier (avec coefficients indépendants de la température)

(*) Evidemment, si nous pouvions arriver à montrer que les trois premières qualités n'ont qu'*un seul et même fondement dans la réalité*, les trois premiers Principes pourraient être regardés comme se conditionnant l'un l'autre, — en faisant, bien entendu, la réserve nécessaire pour le caractère directionnel de l'impulsion (réserve qui, d'ailleurs, ne peut avoir de nécessité absolue de justification, vu l'isotropie du domaine spatial).

et de conductibilité calorifique obéissant à la loi de Fourier (avec coefficient indépendant de la température). Les expressions analytiques des Principes sont déduites directement des « théorèmes de mouvement », concernant l'intégrale de volume d'une fonction scalaire ou d'une fonction vectorielle du point P et du temps t, lorsque le volume est délimité par une ou plusieurs surfaces fermées en mouvement (donc se déplaçant et même se déformant au cours du temps). Nous passons en revue les quatre Principes de conservation, les appliquons à l'exemple mentionné, les combinons graduellement, en examinant ce que leurs combinaisons peuvent fournir de conclusions, et finissons par montrer que, dans le cas du mouvement continu, les trois premiers Principes entraînent nécessairement le quatrième, tant dans le cas général que dans le cas-limite asymptotique du fluide parfait (c'est-à-dire non-visqueux) et non-conducteur. Autrement dit, nous montrons que le quatrième Principe de conservation n'est dans ce cas pas indépendant des trois premiers.

En résumé, dans le cas du mouvement continu, l'entropie par unité de masse inerte doit croître au cours du temps, dans l'hypothèse la plus générale au moins si les coefficients de viscosité et de conductibilité sont tous positifs, mais doit rester constante, dans l'hypothèse-limite du fluide parfait non conducteur.

Abordant ensuite le cas du mouvement discontinu, — en l'espèce le cas d'une onde de choc se propageant sur un seul front au travers de la masse fluide continue, — nous arrivons à montrer que, normalement (*), l'entropie par unité de masse inerte doit augmenter, que le fluide soit visqueux et conducteur ou qu'il soit non-visqueux et non-conducteur; de sorte que si le quatrième Principe résulte (sous sa forme de simple tendance) des trois premiers lorsque le fluide est visqueux et conducteur, cela n'est plus généralement vrai, si le fluide est parfait et non conducteur. Il se présente donc ici quelque chose de paradoxal; peut-être le paradoxe provient-il de l'hypothèse particulière que nous avons adoptée (effet stationnaire du choc).

Nous ferons observer que, si l'hypothèse d'une *non-viscosité absolue* et d'une *non-conductibilité absolue* implique une idéalisation

---

(*) Nous admettons que les dérivées premières partielles par rapport au temps ne subissent elles-mêmes pas de discontinuités ; autrement dit que l'onde de choc n'a qu'un effet stationnaire.

asymptotique, il en est de même de l'hypothèse d'une *discontinuité absolue*. En réalité, dans l'onde de choc *réelle*, l'épaisseur de la couche d'impact n'est jamais rigoureusement nulle, mais est généralement très faible, et le gradient de température et l'homographie de la vitesse de déformation sont en général très élevés à l'intérieur de cette couche, quoique non infiniment grands. Si, par idéalisation, nous voulons passer à une épaisseur nulle, nous devons logiquement admettre que le gradient et l'homographie en question peuvent croître au delà de toute limite. Or les intégrales de volume qui se présentent dans l'expression de l'entropie (par unité de masse inerte) et *qui devraient être toutes nulles*, pour que cette entropie pût jamais se conserver, sont de la forme

$$k \int_W (1/T \operatorname{grad}_P T)^2 \, dW, \lambda \int_W 1/T \, (\operatorname{div} \vec{v})^2 \, dW,$$

$$2\mu \int_W \left[I_1 \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{p}} \right)^2 + 1/2 \, (\operatorname{rot}_P \vec{v})^2 \right] . \, dW$$

où $\vec{v}$ est la vitesse, T la température absolue, P le point géométrique, W le volume de la couche d'impact, k le coefficient de conductibilité calorifique constant, λ et μ les coefficients de viscosité constants. Si nous faisons tendre ces trois derniers coefficients vers zéro, pour passer au cas-limite idéal du fluide parfait non-conducteur, nous devons logiquement passer en même temps au cas-limite idéal de la couche d'épaisseur nulle et de gradient et homographie infinis. Sauf hypothèse tout à fait spéciale et faite ad hoc sur la convergence, nous ne pouvons pas alors conclure que les intégrales ci-dessus ont nécessairement pour limite commune zéro.

H. Hugoniot semble avoir été le premier à reconnaître que, dans le fluide parfait non-conducteur, on ne peut admettre d'une manière générale que le phénomène d'impact, dans l'onde de choc, soit adiabatique, c'est-à-dire que l'entropie par unité de masse inerte se conserve; toutefois ses considérations très particulières, relatives d'ailleurs à une onde à une seule dimension géométrique, sont loin d'être complètes et satisfaisantes. Lord Rayleigh a poussé l'étude un peu plus loin. Mais ce sont des physiciens modernes, tels que L. Prandtl, R. Becker, J. Ackeret, H. Lamb, H. Bethe, J. von Neumann, H. Weyl, L. H. Thomas, S. Goldstein, R. Courant, K. O. Friedrichs, etc. qui, — du moins pour l'onde de choc *à une seule dimension spatiale*, — ont examiné le

problème sous toutes ses faces. Leurs conclusions ne sont évidemment que partielles; mais ils ont fait remarquer que, d'après les estimations les plus plausibles, l'épaisseur de la couche d'impact devrait être dans les cas usuels de l'ordre (soit 10^{-5} cm) du *chemin libre moyen d'une molécule gazeuse ordinaire*; et que, ceci admis, on pourrait mettre légitimement en doute la convenance d'hypothèses grossières (macroscopiques) [telles que celles que nous avons adoptées], à l'étude de la propagation de l'onde de choc, et par suite songer à recourir à la Théorie cinétique des fluides.

Deuxième Section

Sciences Physiques et Chimiques

The plane vibrations of cis-$C_2H_2Cl_2$, $C_2D_2Cl_2$ and C_2HDCl_2

BY

K. RAMAVATARAM and A. RAHMAN
Physical Laboratory,
Osmania University, Hyderabad-Dn. India

SUMMARY

Part I : The problem of the potential function for the planar vibrations of the molecules cis-$C_2H_2Cl_2$, C_2HDCl_2 and $C_2D_2Cl_2$ has been formulated by computing the G matrices using dimensions which seem most feasible in the absence of any direct electron diffraction data for these molecules. The assignment of Bernstein and Ramsay ([3]) is discussed and a change is suggested for the C–Cl symmetric deformation frequency by comparing experimental and theoretical isotopic ratios.

Part II : The solution whose computation is relegated to part III is stated; the comparison of the observed frequencies (in all 27) with those calculated with only 15 non-zero potential constants is shown to be very satisfactory. Recalling previous similar conclusions it is pointed out that the closeness of this fit is not enough for the unqualified acceptance of the potential function used as THE solution to the problem specially because of the unknown anharmonic correction. Comparison with previous work shows that computations on the skeletal molecule can lead to a good first approximation for the potential function; the possibility of a failure in such an approach is also discussed. Lastly the potential function is transcribed from the matrix form into the more usual form of a quadratic expression in terms of variations in bond lengths and bond angles; the existence of a large coupling between the two C–Cl elongations is specially noted and it is shown that certain other coupling parameters involving the C–H bond are not determinable unless the anharmonic correction is fully eliminated.

Part III : The method of solution is similar to that already used with success by Manneback and Rahman ([6]); effective use is made of the method of « blocked » and of « free » internal coordinates to derive what may rightly be called the « best » potential function that can be computed given the numerical circumstances of the problem i.e., the dimensions, the masses and the observed frequencies. The total number (in this case $15 + 10 = 25$) of independent constants in the potential energy matrix is reduced to a

number smaller than that of the equations available by a process which allows the dropping of a certain constant (by its value being fixed at zero) only if the internal numerical structure of the vibrational problem allows it. An interesting case arises in the solution of the symmetric modes where the coupling between the C–H deformation and the C–Cl stretching has to be taken between —0.03 and —0.04 to allow for the existence of an acceptable solution to the problem.

Mention is made of the method of reducing a 9 × 9 secular determinant to the corresponding polynomial of 9th degree.

Introduction

Experimental data on the vibration frequencies of the molecules cis and trans $C_2H_2Cl_2$, $C_2D_2Cl_2$ and C_2HDCl_2 are complete and are also satisfactory in having been obtained completely by the same workers ([3]) ([5]); it is known that homogeneity in this sense is essential before use can be made of the reported frequencies for the purpose of computing the potential function.

The methods usually used in such computations involve a certain arbitrariness in the choice of those constants in the potential energy matrix which are to be equated to zero. The method adopted in the following paper is the one already used by Manneback and Rahman ([6]) for asymmetric $C_2H_2Br_2$. The method consists in choosing the potential constants to be equated to zero by a study of the internal numerical structure of the vibrational problem without making any physical assumptions.

The essence of this method is that when the frequencies of vibration, firstly, differ widely in their numerical values, and secondly, can be attributed with fair approximation to a particular internal coordinate for the molecule, then the vibrational problem allows a certain analysis into smaller, « sectional », problems; the point is to push this analysis to its logical conclusion. That this leads to fruitful results is shown in the following as has already been shown with success for asymmetric $H_2C{=}CBr_2$.

A somewhat different point of view was adopted by Verleysen ([8]) who considered the vibrations of the skeletal molecule consisting of the two chlorines and the two carbons with the hydrogen (or deuterium) absorbed into the respective carbons as if the whole of C–H (or C–D) was one mass point at the place of the respective carbon. At that time (1939) only the symmetric modes of vibration had been experimentally observed and hence Verleysen ([8]) restricted himself to such vibrations of the skeletal molecule. After having

considered the computation of the symmetric vibration frequencies in the following paper, we shall have occasion to consider in detail the point of view which makes use of a skeletal molecule and then the numerical comparison of our force constants and those of Verleysen (8).

A satisfactory computation of the observed frequencies of cis-C_2HDCl_2 can be regarded as a good proof of the soundness of the potential function thus calculated, but only to the extent to which a quadratic potential function is meaningful in the absence of higher terms (9) (10). The importance of the neglect of these terms in such computations is often left unnoticed; it has been shown in references 9 and 10 how the neglect of these terms can poison the calculations of the quadratic part of the potential function to an extent whose magnitude is not usually known and recognised.

Part I

1. *Dimensions of cis- and trans-*$C_2H_2Cl_2$:

Electron diffraction work which has been reported on these molecules dates back to 1935, by Brockway, Pauling and Beach (4); however we have tried to infer their dimensions from more recent data available for other similar molecules.

Karle and Karle (1) (2), working on C_2Cl_4, $H_2C = CF_2$ and C_2F_4, found the C = C distance to be 1.30 Å or 1.31 Å. This can be taken to mean that various substitutions in C_2H_4, do not make an appreciable change in the C = C distance. For our work we have adopted the C = C distance as 1.30 Å.

As regards the position of Cl with respect to the C = C bond, Karle and Karle (1) (2) give 1.72 Å for C–Cl and 113°30′ for the Cl–C–Cl angle in C_2Cl_4 i.e. 123°15′ for angle Cl–C=C. In the following, we have adopted these values for C–Cl and C=C–Cl in the absence of more experimental information; it is difficult to suggest an alternative and better way of adopting values for these two parameters for the following work.

The C–H distance and H–C=C angle are taken to be 1.07 Å and 120° respectively. These values are now being used very generally in vibrational problems.

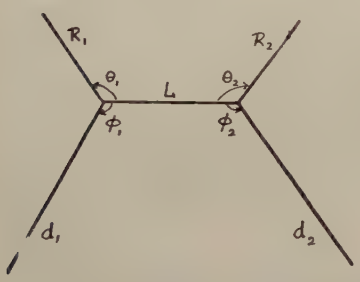
The values mentioned above are different from those used by Bernstein and Ramsay (3), who used electron diffraction data obtained in 1935 by Brockway, Beach and Pauling (4). However,

Bernstein and Ramsay ([3]) have suggested an indirect check on the dimensions of cis- and trans-$C_2H_2Cl_2$.

Using the equilibrium constant for the reaction cis $\rightleftharpoons$ trans, they find that the ratio $(I_A\, I_B\, I_C)$-cis $/(I_A\, I_B\, I_C)$-trans turns out to be $1.39 \pm .04$; using the dimensions mentioned above we get 1.43 for this ratio. This ratio is however extremely sensitive to changes in the C–Cl distance of one or the other of cis and trans forms. For example, if C–Cl in trans is taken to be 1.75 leaving all other parameters the same, then the ratio comes down to 1.35. This shows that the ratio can be used as a check on the dimensions only when much more complete information is available.

We have thus adopted the following values:
Lengths: C–H=1.07 Å; C–Cl=1.72 Å; C=C=1.30 Å.
Angles: H–C=C=120°; C=C–Cl=123°15′.
Masses: H=1.008131; D=2.014726; C=12.00388; Cl=35.47056.

2. *Internal symmetry coordinates for in plane vibrations of cis-* $C_2H_2Cl_2$; *the* **G** *matrix*:



$R = 1.07$ Å, $\theta = 120°$,
$d = 1.72$ Å, $\varphi = 123°15'$,
$L = 1.30$ Å.

The internal symmetry coordinates are obviously:
$(\Delta R_1 + \Delta R_2)$, $(R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2)$, ΔL, $(\Delta d_1 + \Delta d_2)$, $(d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2)$
for symmetric modes,
$(\Delta R_1 - \Delta R_2)$, $(R\Delta\theta_1 - R\Delta\theta_2)$, $(\Delta d_1 - \Delta d_2)$, $(d\Delta\varphi_1 - d\Delta\varphi_2)$
for anti-symmetric modes.

Using these coordinates the Wilson **G** matrices for the two symmetry types can be written down, the process involving elementary algebra only.

The following abbreviations are being used:
$p = -\cos\theta$, $q = \sin\theta$, $r = -\cos\varphi$, $s = \sin\varphi$,
$R' = R/L$ and $d' = d/L$,
H, D, M, C denote the masses of hydrogen, deuterium, chlorine and carbon respectively.

G matrix for symmetric vibrations:

$$\begin{bmatrix}
2/H + 2/C & 0 & -2p/C & (2pr - 2qs)/C & (2qr + 2ps)/C & (\Delta R_1 + \Delta R_2) \\
 & 2/H + 2/C & -2q/C & (2ps + 2qr)/C & (2qs - 2pr)/C & (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\
 & & 2/C & -2r/C & -2s/C & (\Delta L) \\
 & & & 2/M + 2/C & 0 & (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\
 & & & & 2/M + 2/C & (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2)
\end{bmatrix}$$

G matrix for anti-symmetric vibrations:

$$\begin{bmatrix}
2/H + 2/C & -4qR'/C & (2pr - 2qs)/C & (2ps + 2qr + 4qd')/C & (\Delta R_1 - \Delta R_2) \\
 & 2/H + (2 + 8pR' + 8R'^2)/C & (2ps + 2qr + 4sR')/C & (2qs - 2pr - 4rR' - 4pd' - 8d'R')/C & (R\Delta\theta_1 - R\Delta\theta_2) \\
 & & 2/M + 2/C & -4sd'/C & (\Delta d_1 - \Delta d_2 \\
 & & & 2/M + (2 + 8rd' + 8d'^2)/C & (d\Delta\varphi_1 - d\Delta\varphi_2)
\end{bmatrix}$$

The corresponding matrices for cis-$C_2D_2Cl_2$ involve the replacement of H by D in the above two matrices.

3. *Experimental data for cis-*$C_2H_2Cl_2$, C_2HDCl_2 *and* $C_2D_2Cl_2$, *plane vibrations*:

The following table explains itself; it has been taken from Bernstein and Pullin ([5]), except for three changes which have been shown as suffixes *a*, *b*, *c*, and have been explained after the table.

Type	cis–$C_2H_2Cl_2$	cis–C_2HDCl_2	cis–$C_2D_2Cl_2$	Approx. descrip.
A_1 ν_1	3077 R.	3078[c] R.,I.R.	2325 R.	C—H elong.
ν_2	1587 R.	1575 R.,I.R.	1570 R.	C=C elong.
ν_3	1179 R.	950 R.,I.R.	850 R.	C—H def.
ν_4	711 R.	703 R.,I.R.	689 R.	C—Cl elong.
ν_5	173 R.	175[a] R.	171 R.	C—Cl def.
B_1 ν_8	3072 I.R.	2299[c] R.,I.R.	2280 I.R.	C—H elong.
ν_9	1294 I.R.	1245 R.,I.R.	1040 I.R.	C—H def.
ν_{10}	848 I.R.	781 R.,I.R.	761 I.R.	C—Cl elong.
ν_{11}	571 I.R.	561 R.,I.R.	558[b] I.R.	C—Cl def.

a) The 175 line for cis-HD does not satisfy the Rayleigh rule. Since 173, 175, 171 are all observed only as Raman lines, there is no discussion over them by Bernstein and Pullin, hence we are not in a position to comment upon this contradiction of the Rayleigh rule. It only means that at least for these three lines further experimental work is needed. We have adopted 173 and 171 as correct, and 175 as the one needing attention.

b) According to Bernstein and Ramsay (3) this is 540 whereas the out-of-the-plane ν_{12} (symmetry B_2) is 558. Both are observed in infra-red. The reason for this interchange that we have adopted will be explained in the following section when we consider the isotopic ratios.

c) It is obvious, by the Rayleigh rule that 3078 and 2299 have to be as shown in the above table and not as shown by Bernstein and Ramsay (3). The fact that 3078 is slightly higher than 3077 can perhaps be put down as an effect of anharmonicity.

The frequencies given in the above table when squared and divided by the factor $(1303.06)^2$ become (*).

5.57604, 1.48329, 0.81865, 0.29772, 0.01763 cis–$C_2H_2Cl_2$ symm. vibs.
5.55794, 0.98533, 0.42351, 0.19202 cis–$C_2H_2Cl_2$ anti-symm. vibs.
3.18359, 1.45168, 0.42551, 0.27958, 0.01722 cis–$C_2D_2Cl_2$ symm. vibs.
3.06155, 0.63700, 0.34107, 0.18337 cis–$C_2D_2Cl_2$ anti-symm. vibs.

(*) This factor arises on taking in the usual way 10^5 dynes/cm as the unit force constant and the mass of O^{16} as the unit mass.

4. *The isotopic ratios*:

It will be noticed in Bernstein and Ramsay ([3]) that in the table V on P. 562 of their paper, the theoretical isotopic ratio for the B_1 vibrations (1.94) is less than the observed (1.97). This is contrary to the fact that the reverse must ordinarily happen (**), as it does in all other cases in their table. We have noticed that interchange of 558 and 540 in their table rectifies this defect by reducing the figure 1.97 to 1.91. On the other hand their figure 1.25 (which is the observed ratio for the single out-of-the-plane B_2 vibration, the theoretical value being 1.29) goes up to 1.29 on making this change. The almost equal theoretical and observed ratios for the single B_2 vibration is not unexpected since this is an out-of-the-plane vibration involving little anharmonic effects. For these reasons this change in assignment is amply justified. Bernstein and Ramsay ([3]) themselves have used no other reasons but those based on isotopic ratios for their assignment (P. 559 of their paper). In our opinion the present assignment is an improvement.

Since the dimensions we have adopted are different from those of Bernstein and Ramsay we state here the comparison of observed and theoretical isotopic ratios based on the dimensions and assignment given above. Isotopic ratio for: symmetric vibrations, observed is 1.94 and computed is 1.98; for anti-symmetric vibrations, observed is 1.91, and computed is 1.94.

5. *The numerical statement of the problem*:

The **G** matrix for the symmetric modes of cis-$C_2H_2Cl_2$ and cis-$C_2D_2Cl_2$ is:

(**) Professor Manneback has pointed out to us that in certain very unusual cases anharmonicity can invert this relation of magnitude; e.g. the ν_2 vibration of CH_4 leads to an experimental isotopic ratio greater than the theoretical; this case has been considered in detail by Halverson ([11]).

$$
\begin{array}{|l|cccc|l|}
\hline
\left.\begin{matrix}2.150482\ (H_1)\\ 1.159304\ (D)\end{matrix}\right\} & 0 & -0.0833064 & -0.0749922 & +0.1487817 & (\Delta R_1 + \Delta R_2) \\
\left.\begin{matrix}2.150482\ (H_2)\\ 1.159304\ (D_2)\end{matrix}\right\} & & -0.1442909 & +0.1487817 & +0.0749922 & (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\
 & & 0.1666128 & -0.0913527 & -0.1393360 & (\Delta L) \\
 & & & 0.2229976 & 0 & (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\
 & & & & 0.2229976 & (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \\
\hline
\end{array}
$$

The corresponding potential function (which is to be computed) will be denoted by

$$
\Phi \equiv \begin{vmatrix}
a_0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\
 & b_0 & b_1 & b_2 & b_3 \\
 & & c_0 & c_1 & c_2 \\
 & & & d_0 & d_1 \\
 & & & & e_0
\end{vmatrix}
$$

the order of the symmetry internal coordinates being of course the same as the one given above. The frequencies have already been given in section 3.

The **G** matrix for the anti-symmetric modes of cis-$C_2H_2Cl_2$ and $C_2D_2Cl_2$ is:

$$
\begin{array}{|l|ccc|l|}
\hline
\left.\begin{matrix}2.150482\ (H)\\ 1.159304\ (D)\end{matrix}\right\} & -0.2375249 & -0.0749922 & +0.5305977 & (\Delta R_1 - \Delta R_2) \\
\left.\begin{matrix}2.876243\ (H)\\ 1.885065\ (D)\end{matrix}\right\} & & +0.3781502 & -1.021591 & (R\Delta\theta_1 - R\Delta\theta_2) \\
 & & 0.2229976 & -0.3687044 & (\Delta d_1 - \Delta d_2) \\
 & & & 1.873108 & (d\Delta\varphi_1 - d\Delta\varphi_2) \\
\hline
\end{array}
$$

The corresponding potential function (which is to be computed) will be denoted by

$$\Psi \equiv \begin{vmatrix} p_0 & p_1 & p_2 & p_3 \\ & q_0 & q_1 & q_2 \\ & & r_0 & r_1 \\ & & & s_0 \end{vmatrix},$$

the order of the symmetry internal coordinates being of course the same as the one given above. The frequencies have already been given in section 3.

Part II

6. *The potential matrices* Φ *and* Ψ:

As has been stated in section 5, the unknowns in this problem are Φ, which has fifteen components and Ψ, which has ten. For the sake of clarity we have relegated the details of this computation to part III of this paper; here we shall only give the final results. The method of solution is the same as has already been used for asymmetric-$C_2H_2Br_2$ by Manneback and Rahman ([6]).

As will be shown in part III, section 11, we have

$$\Phi = \begin{bmatrix} 2.665 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0.41453 & 0.16104 & -0.03 & 0 \\ & & 9.0071 & 0.61039 & 0 \\ & & & 1.8470 & 0.05926 \\ & & & & 0.25011 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta R_1 + \Delta R_2) \\ (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta L) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

An alternative solution is (the possibility of many alternate solutions is shown in part III to exist):

$$\Phi = \begin{bmatrix} 2.665 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0.40784 & 0.21163 & -0.04 & 0 \\ & & 10.0755 & 1.3558 & 0 \\ & & & 1.8375 & 0.04553 \\ & & & & 0.24914 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta R_1 + \Delta R_2) \\ (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta L) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

As will be shown in part III, section 10, we have

$$\Psi = \begin{bmatrix} 2.610 & 0 & 0 & 0 \\ & 0.41394 & -0.52936 & 0 \\ & & 2.23572 & 0.13272 \\ & & & 0.23702 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta R_1 - \Delta R_2) \\ (R\Delta\theta_1 - R\Delta\theta_2) \\ (\Delta d_1 - \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 - d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

7. *Comparison of observed and calculated frequencies*:

Using the Φ and Ψ' given above we can calculate the 27 planar frequencies of the three isotopic molecules cis-$C_2H_2Cl_2$, C_2HDCl_2 and $C_2D_2Cl_2$. The following shows how these compare with the observed frequencies (in cm^{-1}):

cis-	cal.	172	711	1179	1600	3140	572	845	1293	3097
$C_2H_2Cl_2$	obs.	173	711	1179	1587	3077	571	848	1294	3072
cis-	cal.	172	697	947	1584	3116	563	787	1248	2314
C_2HDCl_2	obs.	175	703	950	1575	3078	561	781	1245	2299
cis-	cal.	172	685	851	1568	2333	555	762	1031	2302
$C_2D_2Cl_2$	obs.	171	689	850	1570	2325	558	761	1040	2280

Formally speaking it means that we have accounted satisfactorily for 27 observed frequencies by means of only 15 constants in the potential energy. This is usually considered to be a good enough reason to assume that actually one has found THE unknown potential function. However it is necessary to emphasise here, as has been done elsewhere ([9]) ([10]), that such an assertion is not without danger in view of several factors such as the uncertainty of dimensions, neglect of anharmonicity and also the general intricacy of the equations whose solution leads to the potential function.

Specially in view of the unaccounted unharmonic part of the vibration frequencies, the correlation between the calculated and observed C–H and C–D stretching frequencies has very little significance and, as will be seen in part III, no effort has been made to improve upon the correlation shown above. The correlation between the C–H and C–D deformation frequencies 950, 1245 in the HD molecule and their calculated values 947 and 1248 is however a point in favour, as well as that of C=C stretching which is 1584 calculated and 1575 observed.

8. *Previous work on the potential function*:

This molecule was considered by Verleysen ([8]) who used a simplification based on the fact that there is a skeleton to this

molecule consisting of the chlorines and the carbon whereas the hydrogens (and to a lesser extent the deuterium nuclei) can be considered as simply rigid appendages leading to an increase in mass of the carbon atom. Then there are five frequencies to be considered of which three are symmetric and two anti-symmetric. Due to the absence of enough observational data at that time (1939), Verleysen [8] had to consider only the symmetric vibrations.

As regards the simplification of merging the light nuclei with carbon it has to be remarked that the C–H (or C–D) deformation frequency is lower than the C=C frequency near 1600 (in cis-$C_2D_2Cl_2$ 850 against 1570) and higher than the C–Cl stretching and deformation frequencies; whereas the C–H (or C–D) stretching frequencies, because of their high value, can lead to the effective merging of H (or D) into C, it is difficult to see exactly the physical meaning of this merging when thinking of the deformation vibration. From the point of view of the present paper it is the numerical value of a particular frequency which allows us either to consider the coordinate concerned as rigid or as free; the C–H (or C–D) deformation leads to a frequency which is intermediate between the two C–Cl frequencies and the C=C frequency and hence the difficulty of considering it either as free or as rigid while discussing together the three (symmetric) frequencies of the skeletal molecule.

The possibility of failure of a skeletal simplification has been pointed out to us by professor Manneback with reference to benzene where the near equality of one of the skeletal frequencies and the C–H deformation frequency makes it impossible to get any tangible results on the basis of the skeletal simplification. Verleysen [8] succeeded because in cis-$C_2H_2Cl_2$ the C–H deformation does not interact to any considerable extent with the skeletal vibrations.

Nevertheless it is useful to compare the solution of Verleysen [8] with ours. From part I, section 5, it will be seen that he aimed at a computation of a part of what we have denoted by Φ, this part being c_0, c_1, c_2, d_0, d_1 and e_0; Verleysen [8] found (after allowing for a numerical factor arising out of a difference in the definition of the internal coordinates):

$$\begin{bmatrix} c_0 & c_1 & c_2 \\ & d_0 & d_1 \\ & & e_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8.75 & 0 & 0 \\ & 1.79 & 0 \\ & & 0.26 \end{bmatrix}$$

In part three of this paper it will be seen from the section dealing with the symmetric vibrations that these are precisely the values we have considered as a rough first approximation. From the point of view of Verleysen (8) there was no occasion for further refinement given the basic assumptions he had made for simplifying the vibrational problem.

9. *The potential function in terms of valence bond and angle deformation*:

It is perhaps useful to rewrite the potential function represented by Φ and Ψ given above in terms of the changes in the valence bond lengths and angles. It is easy to see that if U is the potential energy of vibration, we have

$$
\begin{aligned}
2U = {} & 5.275\,[(\Delta R_1)^2 + (\Delta R_2)^2] + 0.055\,[2(\Delta R_1)(\Delta R_2)] \\
& + 0.8285\,[R^2(\Delta\theta_1)^2 + R^2(\Delta\theta_2)^2] + 0.0006\,[2R(\Delta\theta_1)R(\Delta\theta_2)] \\
& + 4.083\,[(\Delta d_1)^2 + (\Delta d_2)^2] - 0.3887\,[2(\Delta d_1)(\Delta d_2)] \\
& + 0.4871\,[d^2(\Delta\varphi_1)^2 + d^2(\Delta\varphi_2)^2] + 0.0131\,[2d(\Delta\varphi_1)d(\Delta\varphi_2)] \\
& + 9.007\,(\Delta L)^2 + 0.1610\,[2\Delta L(R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2)] \\
& + 0.6104\,[2\Delta L(\Delta d_1 + \Delta d_2)] \\
& - 0.5594\,[2R(\Delta\theta_1)(\Delta d_1) + 2R(\Delta\theta_2)(\Delta d_2)] \\
& + 0.4994\,[2R(\Delta\theta_1)(\Delta d_2) + 2R(\Delta\theta_2)(\Delta d_1)] \\
& + 0.1920\,[2(\Delta d_1)d(\Delta\varphi_1) + 2(\Delta d_2)d(\Delta\varphi_2)] \\
& - 0.0735\,[2(\Delta d_1)d(\Delta\varphi_2) + 2(\Delta d_2)d(\Delta\varphi_1)]
\end{aligned}
$$

all the rest of the coupling terms have zero coefficient.

The following points are to be specially noted:

(i) the coupling +0.055 between the two C–H bonds is the potential constant most susceptible to the anharmonic correction, to such an extent that it is perhaps true to say that even the sign of this constant is indefinite given the data at present available for the computation of the potential function.

(ii) the same is true for the coupling between the two C–H deformation coordinates.

(iii) as against C–H stretching, the C–Cl stretching is quite different; the coupling —0.3887 is large in value and there is no doubt whatsoever about the significance of its sign and its value.

(iv) the coupling between the two C–Cl deformations behaves in the same way as the C–H deformations but it is probably true that because of a much smaller effect of anharmonicity at least the sign of this constant (+ve) has been correctly determined.

Apart from the above remarks we are not in a position to discuss

the potential function further. It is perhaps useful to remark that if a smaller accuracy is allowed for the calculated set of frequencies (as compared with the observed set) then instead of 15 potential constants one can use only 12 by dropping altogether the three small constants in the above expression viz. +0.055, +0.0006 and +0.0131 (and perhaps even —0.0735 at the end).

Part III

10. *Computation of the anti-symmetric potential function*

The problem is to compute a potential function involving 10 constants p_0, p_1..., r_1, s_0 by means of eight frequencies which lead to only seven independent equations. This obviously is impossible. The usual way of reducing the number of unknowns ([10]) to a figure less than the number of available equations ([7]) is to make certain assumptions regarding the nature of the interatomic forces in the molecule, based on our ideas regarding electron distribution etc. There are several ways in which this sort of simplification of the potential matrix can be made. Here we shall make a simplification based firstly on the actual numerical values of the observed frequencies and the well known approximate way of describing the motion which gives rise to a particular frequency (e.g. the 3000 cm^{-1} frequency is known to be a C–H stretching frequency). Secondly the simplification will be such as are permissible on the basis of the structure of the **G** matrix and the observed frequencies without any reference to physical reasons. Manneback and Rahman ([6]) have shown how an analysis of this sort can lead to rather unexpected results regarding coupling constants between certain internal coordinates.

The first thing one notices regarding the four anti-symmetric vibrations is the fact that the C–H (and C–D frequencies) are much higher than the other three. Hence firstly when considering C–H vibrations it is a good approximation to put the contribution of all the other coordinates to the potential energy equal to zero and then secondly, when considering the other three vibrations it is a good approximation to regard C–H as a «blocked» coordinate (it vibrates so much more often while the others have not yet

completed one vibration that these others always find it presenting its average value).

The actual technique of the «blocking» and «freeing» of certain internal coordinates has been amply dealt with by Manneback and Rahman ([6]).

The following summary of the results is being presented in the form of sections and sub-sections; the fact that the anti-symmetric modes are being considered is denoted by the letters (As), the sections are denoted by (As, a), (As, b), etc., and the sub-sections by (As, a) (i), (As, a) (ii), etc.

(*As, a*): $(\Delta R_1 - \Delta R_2)$ elastic, all others free:— This gives

$$\left.\begin{array}{l} 2.150482 \times p_0 = 5.55794, \quad p_0 = 2.58 \text{ from } C_2H_2Cl_2 \\ 1.159304 \times p_0 = 3.06155, \quad p_0 = 2.64 \text{ from } C_2D_2Cl_2 \end{array}\right\} \text{ average } p_0 = 2.610$$

This gives one force constant. Obviously this is the force constant most sensitive to the effect of the anharmonicity of vibration of C–H.

(*As, b*): $(\Delta R_1 - \Delta R_2)$ ‚blocked', others elastic:— This is equivalent to the problem of determining the potential matrix ψ i.e.

$$\psi \equiv \begin{bmatrix} q_0 & q_1 & q_2 \\ & r_0 & r_1 \\ & & s_0 \end{bmatrix} \text{ to given the frequencies } \left\{\begin{array}{l} 0.19202,\ 0.42351,\ 0.98533 \text{ for } C_2H_2Cl_2 \\ 0.18337,\ 0.34107,\ 0.63700 \text{ for } C_2D_2Cl_2 \end{array}\right.$$

It is more convenient to express this data in terms of Σ, P, Π where Σ is the sum, P is the sum of products taken in pairs and Π the product of the three frequencies. If this is done we get the following six quantities to replace the values of the six frequencies stated:—

$$\Sigma_H = 1.60085; \quad P_H = 0.68782; \quad \Pi_H = 0.080128$$
$$\Sigma_D = 1.16144; \quad P_D = 0.39661; \quad \Pi_D = 0.039840$$

The corresponding **G** matrices are as follows:

$$\begin{bmatrix} 2.850008 & +0.3698672 & -0.9629856 \\ & 0.2203825 & -0.3502013 \\ & & 1.742192 \end{bmatrix} \quad \& \quad \begin{bmatrix} 1.836400 & +0.3627854 & -0.9128790 \\ & 0.2181466 & -0.3343815 \\ & & 1.630261 \end{bmatrix}$$

We are thus concerned with the solution of a problem containing 6 unknowns $q_0, q_1, \ldots, r_1, s_0$, and six frequencies which in fact give only five equations (because of the isotopic ratio one of the equations is redundant).

(*As, b*) (*i*): The value of the determinant of ψ is easily obtained

from the products of the three frequencies, Π_H and Π_D, and the determinant of the corresponding **G** matrix.

We get $[\psi] \times 0.55149 = 0.080128$ from $C_2H_2Cl_2$, giving $[\psi] = 0.14529$
and $[\psi] \times 0.27288 = 0.039840$ from $C_2D_2Cl_2$, giving $[\psi] = 0.14600$

The near equality of the two shows the internal consistency of the system of equations we are solving.

(*As, b*) (*ii*): We can consider, within the group of three frequencies under consideration, the lowest to be small enough, in comparison with the other two, to be left free; if this is done we have the problem of finding q_0, q_1 and r_0 such that

$$\left|\begin{bmatrix} 2.850008 & 0.3698672 \\ & 0.2203825 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} q_0\, q_1 \\ & r_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix}\right| = 0 \quad \text{has roots } 0.42351 \text{ and } 0.98533$$

$$\left|\begin{bmatrix} 1.836400 & 0.3627854 \\ & 0.2181466 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} q_0\, q_1 \\ & r_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix}\right| = 0 \quad \text{has roots } 0.34107 \text{ and } 0.63700$$

The solution is simple enough. The former gives

$q_0r_0 - q_1^2 = 0.417/0.490 = 0.851$, and the latter similarly gives $q_0r_0 - q_1^2 = 0.217/0.268 = 0.808$.

We thus take the following three equations:

$$2.850q_0 + 0.2204r_0 + 0.7397q_1 = 1.4088$$
$$1.836q_0 + 0.2181r_0 + 0.7256q_1 = 0.9781$$
$$q_0r_0 - q_1^2 = 0.829 \text{ (average of 0.851 and 0.808)}$$

giving $q_0 = 0.43$, $r_0 = 2.45$ and $q_1 = -0.47$. This gives the calculated frequencies as 0.403 and 1.015 for $C_2H_2Cl_2$ and 0.359 and 0.624 for $C_2D_2Cl_2$.

(*As, b*) (*iii*): One consequence of what has been done in (As, b) (ii) is to allow us to keep θ and d blocked allowing only φ to be elastic. The **G** matrices when all coordinates except φ are blocked are 1.12254 for $C_2H_2Cl_2$ and 1.01447 for $C_2D_2Cl_2$.

This gives $s_0 = 0.171$ from $C_2H_2Cl_2$ } average value
$s_0 = 0.181$ from $C_2D_2Cl_2$ } $s_0 = 0.176$.

(*As, b*) (*iv*) : The assumptions under (As, b) (ii) and (As, b) (iii) above also imply that $|\psi|$ of (As, b) (i) is simply $|\psi| = (q_0r_0 - q_1^2) \times s_0$. From (As, b) (ii) and (As, b) (iii) the R. H. S. of this is $0.829 \times 0.176 = 0.146$ and from (As, b) (i) the left hand side is 0.145, showing the general correctness of all the preceeding steps.

(*As, b*) (*v*): Another combination of frequencies is to block θ

only, by regarding the highest of the three frequencies to be high enough for this step to be taken. This gives

$$\left|\begin{bmatrix} 0.1724 & -0.2252 \\ & 1.4168 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} r_0 & r_1 \\ & s_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix}\right| = 0 \text{ to have roots } 0.19202 \text{ and } 0.42351$$

$$\left|\begin{bmatrix} 0.1465 & -0.1540 \\ & 1.1765 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} r_0 & r_1 \\ & s_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix}\right| = 0 \text{ to have roots } 0.18337 \text{ and } 0.34107$$

This leads to the solution $r_0 = 2.22$, $s_1 = 0.193$ and $r_0 = 0.09$.

(*As*, *b*) (*vi*): Hence the above five steps allow us to state that as a first rough approximation the following can be taken to be the unknown ψ of our present problem:

$$\psi = \begin{bmatrix} 0.43 & -0.47 & 0 \\ & 2.3 & +0.09 \\ & & 0.18 \end{bmatrix} \quad \text{giving}$$

$\Sigma_H = 1.6353$, $\Sigma_D = 1.1836$, $P_H = 0.6873$, $P_D = 0.3959$ for the required
$\Sigma = 1.6009$, $\Sigma_D = 1.1614$, $P_H = 0.6878$, $P = 0.3966$ and $|\psi| = 0.1348$

instead of the required 0.1456.

These discrepancies are small enough for us to regard the above so near to the actual solution that we can neglect the squares of whatever increments are required in the various components of ψ to make it the solution.

The problem continues to involve one unknown more than the number of equations available. We get round this difficulty by maintaining $q_2 = 0$, the value it has in the rough first approximation given above. If $q_2 = 0$ is an absolutely wrong hypothesis then we expect that we shall never be able to solve the problem except by giving physically absurd values to the other constants. Following the method of successive approximations used by Manneback and Rahman ([6]), we get, after having set up and solved four times, five equations in five unknowns, the following solution for ψ:

$$\psi = \begin{bmatrix} 0.41394 + Q_0 & -0.52936 + Q_1 & 0 + Q_2 \\ & 2.23572 + R_0 & +0.13272 + R_1 \\ & & 0.23702 + S_0 \end{bmatrix}$$

$R_1 = -2.4Q_2$, $Q_1 = +4.2Q_2$, $S_0 = -1.6Q_2$, $R_0 = -2.1Q_2$ and $Q_0 = +0.15Q_2$.

This means that if for some reason q_2 is to be given a certain value other than zero, the corresponding increments in the other components are to be obtained from the above and added on as shown in the matrix and the result will continue to be a solution.

Of course the value given to Q_2 the increment of q_2 (in above matrix $q_2 = 0$) should not be too large; otherwise the linearity of the problem will be absent. It is however true that for any fixed value of q_2 (instead of zero as in the above), the same process of successive approximations will lead to a solution, unless of course if the iterative process diverges, this divergence implying that the chosen value of q_2 is not permissible given the structure of the two **G** matrices and the values of the six frequencies. In this context it will be interesting to find the upper and the lower bounds for the value of q_2 beyond which it will not be possible to find an acceptable solution for the other five quantities. Such a computation however has not been made.

The frequencies calculated with the ψ given above are as follows:

$$\psi = \begin{bmatrix} 0.41394 & -0.52936 & 0 \\ & 2.23572 & +0.13272 \\ & & 0.23702 \end{bmatrix}$$ giving $\Sigma_H = 1.60084$, $\Sigma_D = 1.16143$
$P_H = 0.68781$, $P_D = 0.39661$
$\Pi_H = 0.080320$, $\Pi_D = 0.039743$

and hence the frequencies:

for $C_2H_2Cl_2$: 0.19307 (572 cm^{-1}), 0.42203 (846 cm^{-1}), 0.98574 (1294 cm^{-1})
observed values being 571 cm^{-1}, 848 cm^{-1}, 1294 cm^{-1}
for $C_2D_2Cl_2$: 0.18205 (556 cm^{-1}), 0.34311 (763 cm^{-1}), 0.63628 (1039 cm^{-1})
observed values being 558 cm^{-1}, 761 cm^{-1}, 1040 cm^{-1}

(*As, c*): We simply have to add on the blocked coordinate to get the complete solution; we already have $p_0 = 2.610$; since the burden of anharmonicity falls almost wholly on the C–H vibration, it is obvious that we need not try to refine p_0, without first correcting for anharmonicity. Therefore the unknown potential matrix can be written as:

$$\psi = \begin{bmatrix} 2.610 & 0 & 0 & 0 \\ & 0.41394 & -0.52936 & 0 \\ & & 2.23572 & +0.13272 \\ & & & 0.23702 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta R_1 - \Delta R_2) \\ (R\Delta\theta_1 - R\Delta\theta_2) \\ (\Delta d_1 - \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 - d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

giving roots as follows:

for $C_2H_2Cl_2$: 0.19290, 0.42062, 0.98324, 5.65089.
for $C_2D_2Cl_2$: 0.18145, 0.34176, 0.62554, 3.10174.

(*As, d*): The results of (As, b) (ii), (As, b) (vi) and of (As, c) can be put together in the following scheme showing some of the stages of the solution:

Under (As, *b*) (ii) — R blocked, φ free,	0	828	1312	∞	
» (As, b) (vi) — R blocked,	572	846	1294	∞	
» (As, c) — all elastic,	572	845	1293	3097	$C_2H_2Cl_2$
experimentally observed frequencies	571	848	1294	3072	
Under (As, b) (ii) — R blocked, φ free,	0	780	1030	∞	
» (As, b) (vi) — R blocked,	556	763	1039	∞	
» (As, c) — all elastic,	555	762	1031	2302	$C_2D_2Cl_2$
experimentally observed frequencies	558	761	1040	2280	

This completes the solution of the anti-symmetric problem. As is usual in such cases, we can state that a vibrational problem with 8 frequencies has been solved with only 6 force constants. What is of greater significance is the statement we can make in the light of (As, b) (vi), namely, that *given the internal coordinates chosen, it is impossible to solve this problem with a smaller number of non-zero components in the potential energy matrix* Ψ, *than in the* Ψ *given in* (*As, c*).

This last statement is in fact what we want to emphasise rather than the fact that the Ψ stated above produces a very good fit with the observed frequency values; this latter is only of subsidiary interest.

11. *Computation of the symmetric potential function:*

Compared with the anti-symmetric vibrations this section of the work involves more complications. A potential function involving 15 constants a_0, a_1 ... d_0, d_1, e_0 is to be computed with only 10 frequencies which in fact lead to only 9 equations because of the isotopic ratio.

Before proceeding to the actual steps in the computation of Φ we shall state the **G** matrices for the two molecules when, successively, the coordinates R, L, θ and *d* are blocked.

(°) Coordinate R blocked, θ, L, *d* and φ elastic

$$\begin{bmatrix} 2.150482 & -0.1442909 & +0.1487817 & +0.0749922 \\ & 0.1633856 & -0.0942578 & -0.1335724 \\ & & 0.2203825 & +0.0051884 \\ & & & 0.2127041 \end{bmatrix} \begin{matrix} (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta L) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

for $C_2H_2Cl_2$; the determinant of this matrix being 0.00391550.

$$\begin{bmatrix} 1.159304 & -0.1442909 & +0.1487817 & +0.0749922 \\ & 0.1606265 & -0.0967416 & -0.1286447 \\ & & 0.2181466 & +0.0096243 \\ & & & 0.2039034 \end{bmatrix} \begin{matrix} (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta L) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

for $C_2D_2Cl_2$; the determinant of this matrix being 0.00185631.

(oo) Coordinates R and L, blocked, θ, d and φ elastic

$$\begin{bmatrix} 2.023054 & +0.0655397 & -0.0429697 \\ & 0.1660048 & -0.0718701 \\ & & 0.1035048 \end{bmatrix} \begin{matrix} (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1.029687 & +0.0618787 & -0.0405694 \\ & 0.1598814 & -0.0678554 \\ & & 0.1008727 \end{bmatrix}$$

for $C_2H_2Cl_2$ and $C_2D_2Cl_2$, the determinants being 0.0239647 and 0.0115567 respectively.

(ooo) Coordinates R, L, and θ blocked, d and φ elastic

$$\begin{bmatrix} 0.1638816 & -0.0704780 \\ & 0.1025921 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix} \quad \begin{bmatrix} 0.1561628 & -0.0654174 \\ & 0.0992743 \end{bmatrix}$$

for $C_2H_2Cl_2$ and $C_2D_2Cl_2$, the determinants being 0.0118548 and 0.0112235 respectively.

(oooo) Coordinates R, L, θ and d blocked, only φ elastic

0.0722827 for $C_2H_2Cl_2$ and 0.0718706 for $C_2D_2Cl_2$.

Using all these we can commence a step-wise computation of the constants in the potential energy matrix.

(S, a): When only φ is elastic, all other being blocked we get

$0.0722827 \times e_0 = 0.017626$, $e_0 = 0.244$, from $C_2H_2Cl_2$
$0.0718706 \times e_0 = 0.017221$, $e_0 = 0.240$, from $C_2D_2Cl_2$
} average $e_0 = 0.242$

Immediately we see the justification of the blocking process.

(S, b) (i): When only d and φ are elastic, all others being blocked,

$$\left| \begin{bmatrix} 0.1639 & -0.0705 \\ & 0.1026 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 & d_1 \\ & e_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix} \right| = 0$$ to have roots 0.017626 and 0.29772

$$\left| \begin{bmatrix} 0.1562 & -0.0654 \\ & 0.0993 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 & d_1 \\ & e_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ & \lambda \end{bmatrix} \right| = 0$$ to have roots 0.017221 and 0.27958

The equations to be solved are therefore

$$0.1638\, d_0 + 0.1026\, e_0 - 0.1410\, d_1 = 0.31535$$
$$0.1562\, d_0 + 0.0993\, e_0 - 0.1308\, d_1 = 0.29680$$
$$d_0 e_0 - d_1^2 = 0.436 \text{ (average of 0.443 and 0.428)}$$

A good enough solution of this is $d_0 = 1.80$ and $e_0 = 0.242$ with $d_1 = 0$.

(S, b) (ii): There is an alternative way of considering this. It is to regard φ as free, leaving only the coordinate d elastic, in which case we get

$$\left.\begin{array}{l} 0.1639 \times d_0 = 0.29772, \text{ from } C_2H_2Cl_2 \text{ giving } d_0 = 1.816 \\ 0.1562 \times d_0 = 0.27958, \text{ from } C_2D_2Cl_2 \text{ giving } d_0 = 1.790 \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{average} \\ d_0 = 1.80.\end{array}$$

(S, c): Now we shall concentrate on the three middle frequencies; to do this, we must keep R blocked and let φ be free. The two **G** matrices and their determinants will then be

$$\begin{bmatrix} 2.150482 & -0.1442909 & +0.1487817 \\ & 0.1633856 & -0.0942578 \\ & & 0.2203825 \end{bmatrix} \text{ and}$$

$$\begin{bmatrix} 1.159304 & -0.1442909 & +0.1487817 \\ & 0.1606265 & -0.0967416 \\ & & 0.2181466 \end{bmatrix}$$

The determinants being respectively 0.0541691 and 0.0258286. The potential energy matrix to be found is φ (say) where

$$\varphi \equiv \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ & c_0 & c_1 \\ & & d_0 \end{bmatrix}$$

in which we already know that c_0 ought to be in the neighbourhood of 9.0 and d_0, from above, should be near 1.80.

This φ should be such as to give the six frequencies, 1.48329, 0.818651, 0.297722 for $C_2H_2Cl_2$ and 1.45168, 0.425509, 0.279582 for $C_2D_2Cl_2$; this is equivalent to looking for a φ which will give

$$\Sigma_H = 2.59966, \quad P_H = 1.89963,$$
$$\Sigma_D = 2.15677, \quad P_D = 1.14253,$$

and $|\varphi| = 6.68014$ (average of 6.67394 and 6.68634).

We can first analyse this problem partly by blocking off L, and leaving θ and d elastic. It is easy to write down the equations necessary in such a case. They are

$$2.023\, b_0 + 0.166\, d_0 + 0.131\, b_2 = 1.115$$
$$1.030\, b_0 + 0.160\, d_0 + 0.124\, b_2 = 0.705$$
$$b_0 d_0 - b_2^2 = 0.737 \text{ (average of 0.735 and 0.740).}$$

The first two immediately give $b_0 \simeq 0.41$ (by subtraction and neglect of coefficients of d_0 and b_2). Putting in this value of b_0,

we get

$$0.166\, d_0 + 0.131\, b_2 = 0.286$$
$$0.41\, d_0 - b_2^2 = 0.737$$

with $d_0 = 1.8$ both these equations are fairly well satisfied on taking $b_2 = 0$. Hence we get the solution $\begin{bmatrix} 0.41 & 0 & \\ & & 1.8 \end{bmatrix}$ for the problem under consideration. Thus we can already say that a rough approximation for φ is

$$\varphi \equiv \begin{bmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \\ & c_0 & c_1 \\ & & d_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.41 & 0 & 0 \\ & 9.0 & 0 \\ & & 1.8 \end{bmatrix}$$

However further analysis is required to get some insight into the three coupling constants.

The improvement of this rough φ is a long process and hence it is better to show the various steps (including failures) under different subdivisions of the present overall section indicated by (S, c).

(*S, c*) (*i*): Leaving d free gives us three equations in three unknowns viz. b_0, b_1 and c_0. We get

$$2.1505\, b_0 + 0.1634\, c_0 - 0.2886\, b_1 = 2.302$$
$$1.1593\, b_0 + 0.1606\, c_0 - 0.2886\, b_1 = 1.877$$
$$b_0 c_0 - b_1^2 = 3.705 \text{ (average of 3.674 and 3.735).}$$

The first two on subtraction, and on dropping the small coefficient of c_0, give $b_0 = 0.426$; solving for the other two we get two solutions:

$$b_1 = 0.60 \text{ and } c_0 = 9.54 \text{ or } b_1 = 0.15 \text{ and } c_0 = 8.75$$

showing that the value of c_0 in the above solution is not of much help in rejecting one or the other as unacceptable. The obvious reaction to this is to take the average of the two solutions giving b_1 about 0.40 and c_0 about 9.0 leading to

$$\varphi = \begin{bmatrix} 0.42 & 0.40 & 0 \\ & 9.0 & 0 \\ & & 1.80 \end{bmatrix}$$

It is natural to regard this as an improvement on the φ already given above.

(*S, c*) (*ii*): *The following shows that such a conjecture is com-*

pletely unjustified. If the φ just arrived at is in fact a fair approximation to the actual solution we are searching for, it implies that simply small increments are required to convert this into the solution. Hence we should look for increments B_0, B_1 ... D_0 which will make

$$\begin{bmatrix} 0.42 + B_0 & 0.40 + B_1 & 0 + B_2 \\ & 9.0 + C_0 & 0 + C_1 \\ & & 1.8 + D_0 \end{bmatrix}$$

a better solution than the φ without these increments.

Now the values of Σ_H, P_H, Σ_D, P_D and $|\varphi|$ from this φ containing increments, will obviously involve all these increments and on neglecting their squares and cubes will give us five equations in the six unknown increments B_0, B_1 ... D_0.

Now the nature of the solution of these equations is the test for the soundness of our assumption (the assumption being that φ without the increments is fairly near to the actual solution).

Having set up the equations we found that it is impossible to find a solution which can be called a «small increment» (with respect to the value of the parent quantity) showing quite positively that our initial assumption itself is quite wrong. Henceforth we shall refer to such a phenomenon as a «divergence» and to the opposite as a «convergence». In the anti-symmetric case a convergent solution has already been discussed.

To convince ourselves of this fact we repeated the whole process of solution with a slightly different φ viz.,

$$\begin{bmatrix} 0.42 + B_0 & 0.40 + B_1 & 0 + B_2 \\ & 8.55 + C_0 & 0 + C_1 \\ & & 1.9 + D_0 \end{bmatrix}$$

and again the solution was divergent.

No more work was needed to justify a more thorough analysis of the position. Eventually we did find the cause of divergence appearing above.

(*S*, *c*) (*iii*): Consider the expression for the determinant of φ. We have $|\varphi| = b_0c_0d_0 - b_0c_1^2 - c_0b_2^2 - d_0b_1^2 + 2b_1b_2c_1$. The value of $|\varphi|$ we are aiming at is 6.680.

As regards the diagonal constants b_0, c_0, d_0, since there is fair certainty about their values, let us put them as $b_0 = 0.42$, $c_0 = 8.55$, $d_0 = 1.9$ as in the φ in (S, c) (ii) which led to divergence, and let us try to get greater information on b_1, b_2, c_1.

Considering, for the moment, b_2 to be small, let us put $b_2 = 0$, giving $0.42c_1^2 + 1.9b_1^2 = 0.42 \times 1.9 \times 8.55 - 6.680 = 0.143$.

This equation shows (remembering all the time that $b_2 = 0$) that b_1^2 must be less than $0.143/1.9 \simeq 0.075$ i.e., $b_1 < 0.26$ or otherwise c_1 will be imaginary. Similarly $c_1^2 < 0.143/0.42 \simeq 0.35$ i.e. $c_1 < 0.6$. This is the reason why the φ given in (S, c) (ii) could not have led to convergence, $b_1 = 0.40$ chosen there was so bad as to lead to an imaginary solution.

We therefore refer back to the spot where the choice $b_1 = 0.40$ was made. This was done in (S, c) (i) where $b_1 = 0.15$ and $b_1 = 0.60$ were two possible solutions. The unacceptability of 0.60 is now apparent (having seen now that b_1 must be less than 0.26). Hence we must take $b_1 = 0.15$.

With $b_1 = 0.15$ we get $0.42c_1^2 = 0.10$; hence $c_1^2 \simeq 0.24$ suggesting the following as a better beginning for the unknown φ :

$$\begin{bmatrix} 0.42 & 0.15 & 0 \\ & 8.55 & \pm 0.5 \\ & & 1.9 \end{bmatrix}$$

In fact by an oversight (*) we did not take the square root of 0.24 for c_1 but 0.24 itself; i.e. we assumed for φ

$$\begin{bmatrix} 0.42 & 0.15 & 0 \\ & 8.55 & 0.25 \\ & & 1.9 \end{bmatrix}$$

as the basis for improvement.

Taking increments B_0, B_1, B_2, C_0, C_1, D_0 as we did in (S, c) (ii), we can again set up five linear equations in six unknowns. We solved this while maintaining $B_2 = 0$ (i.e. $b_2 = 0$) and the values of B_0, B_1, etc. did turn out to be acceptable as 'increments' in the corresponding parent values. After inserting these increments we got the following φ,

$$\begin{bmatrix} 0.42 & 0.20 & 0 \\ & 8.70 & 0.38 \\ & & 1.85 \end{bmatrix}$$

giving $\Sigma_H = 2.603$, $\Sigma_D = 2.157$
$P_H = 1.906$, $P_D = 1.144$
and $|\varphi| = 6.625$

(*) When the final solution is being considered later on, this would be put down as a happy and convenient oversight. This is true but it will be evident that the process of solution is self-correcting and would have succeeded only if we had taken $c_1 = +0.5$ and would have failed with $c_1 = -0.5$. This latter however we did not verify.

Since the Σ_H, Σ_D etc., are not really very close to the values we are aiming at, we repeat the process with this new φ to see whether it leads to convergence or to divergence. Since, as always, there are five equations in six unknowns, we are left with one linear equation at the end. On eliminating B_0, C_0, D_0 and B_1 we find

$$-2.22\,B_2 - 0.0546\,C_1 = 0.0473$$

with $B_2 = 0$ in this equation we get

$$C_1 = -0.87,\ B_1 = -0.07,\ D_0 = 0.23,\ C_0 = -1.52,\ B_0 = 0.005;$$

the value of C_0 specially, and that of C_1 also, shows that the five quantities cannot really be called 'increments' i.e. the process diverges if we stick to $b_2 = 0$ by taking $B_2 = 0$ in the system of equations.

The large coefficient of B_2 (viz., — 2.22) shows that the solution is extremely sensitive to the value given to B_2.

If we take $B_2 = -0.0213$ in the above equation we get

$$C_1 = 0,\ B_1 = -0.046,\ D_0 = +0.036,\ C_0 = -0.07,\ B_0 = -0.003;$$

these are very satisfactory values. Thus we can say that with

$$\begin{bmatrix} 0.42 & 0.20 & 0 \\ & 8.7 & 0.38 \\ & & 1.85 \end{bmatrix}$$

retaining $c_1 = 0.38$ we get an improved version which is

$$\begin{bmatrix} 0.42 & 0.15 & -0.02 \\ & 8.6 & 0.38 \\ & & 1.88 \end{bmatrix}$$

This in fact is the clue to the problem. The value of b_2 if maintained equal to zero will prevent us from ever arriving at a solution. The procedure now is obvious enough. We fix the value of b_2 (say at —0.02) and use the process of successive approximations to get the other five components of φ. The results are most interesting. It is found that b_2 has to be between certain limits to produce an acceptable solution. The acceptability of the solution can be gaged by the value of c_0 which is known to be between 9.0 and 10.0.

The results are as follows. It may be remarked however that each φ given below is the final result of a process of successive approximations and it is sometimes necessary to repeat the iteration three times before arriving at the final result. We found for φ the following solutions:

$$\begin{bmatrix} 0.40784 & +0.21163 & -0.040 \\ & 10.0755 & +1.3558 \\ & & 1.8375 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 0.41364 & +0.16522 & -0.035 \\ & 9.1728 & +0.71659 \\ & & 1.8336 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0.41453 & +0.16104 & -0.030 \\ & 9.0071 & +0.61039 \\ & & 1.8470 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 0.41649 & +0.15412 & -0.025 \\ & 8.6600 & +0.39456 \\ & & 1.8849 \end{bmatrix}$$

Thus going up in steps of $+0.005$ for b_2 we went right up to 0 and then to $+0.010$ with the results for φ

$$\begin{bmatrix} 0.42314 & 0.14893 & 0.0 \\ & 7.2871 & -0.30906 \\ & & 2.1953 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} 0.42501 & 0.15337 & +0.010 \\ & 6.8129 & -0.49399 \\ & & 2.3627 \end{bmatrix}$$

In all we computed ten such solutions, six of which are shown above.

It is now obvious that b_2 must be between -0.040 and -0.030, otherwise the value of c_0 will be either too far above 10.0 or too far below 9.0. Comparison of the first two of the six matrices shown above exhibits a rapid change in the other components of φ when b_2 changes from -0.035 to -0.040.

The result of this very long computation is the knowledge that without b_2 acquiring a value between rather close upper and lower limits a solution to the problem does not exist. Henceforth we shall give the names φ_1, φ_2 to the two limiting cases (*) as follows:

$$\varphi_1 = \begin{bmatrix} 0.41453 & 0.16104 & -0.030 \\ & 9.0071 & 0.61039 \\ & & 1.8470 \end{bmatrix}, \varphi_2 = \begin{bmatrix} 0.40784 & 0.21163 & -0.040 \\ & 10.0755 & 1.3558 \\ & & 1.8375 \end{bmatrix}$$

and we shall work simultaneously with φ_1 and φ_2 till the end of this section on the symmetric vibrations of the molecule.

(S, d): Next comes the problem of adding on the low frequency coordinate namely $(d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2)$; (there is no possible confusion between φ the angular coordinate and φ the potential matrix). Knowing that e_0, the relevant force constant is 0.242 we used the following potential matrices with the relevant **G** matrices.

$$\begin{bmatrix} & & & 0 \\ & \varphi_1 & & 0 \\ & & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.24173 \end{bmatrix} \text{ and } \begin{bmatrix} & & & 0 \\ & \varphi_2 & & 0 \\ & & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.24173 \end{bmatrix}$$

On solving the secular determinants the roots obtained with the first of the two given above are as follows:

(*) These can be considered to be «limiting cases» only to the extent to which 9.00 and 10.00 are limits within which c_0 has to have a value for the molecule under consideration.

for $C_2H_2Cl_2$:		for $C_2D_2Cl_2$:	
0.016644	(obs. 0.01763)	0.016577	(obs. 0.01722)
0.30752	(obs. 0.29772)	0.28589	(obs. 0.27958)
0.81965	(obs. 0.81865)	0.42919	(obs. 0.42551)
1.50725	(obs. 1.48329)	1.47440	(obs. 1.45168)

With the other matrix also the calculated frequencies are found to be very much the same as above.

We notice that there is room for improvement in the lowest two of the four frequencies. To do this, we again used the method of successive approximations as follows. Taking first φ_1, we wrote

$$\begin{bmatrix} 0.41453 & +0.16104 & -0.030 & 0 \\ & 9.0071 & +0.61039 & 0 \\ & & 1.8470 & \delta \\ & & & 0.24173 + \epsilon \end{bmatrix}$$

Neglecting squares of δ and ε it is possible to get four linear equations in δ and ε by asking that the secular determinants for $C_2H_2Cl_2$ and $C_2D_2Cl_2$ have roots 0.01763, 0.29772 and 0.01722, 0.27958 respectively. These can be solved for δ and ε and the process can be repeated all over again. The result is given belowt this work also involves quite considerable computation. We ge;

$$\begin{bmatrix} 0.41453 & 0.16104 & -0.030 & 0 \\ & 9.0071 & 0.61039 & 0 \\ & & 1.8470 & 0.05926 \\ & & & 0.25011 \end{bmatrix}$$

giving frequencies 0.01747, 0.29868, 0.81960, 1.51771 for $C_2H_2Cl_2$,
and 0.01738, 0.27860, 0.42786, 1.48506 for $C_2D_2Cl_2$.

These sets of calculated frequencies are certainly much better than the ones obtained before.

Exactly similar computations with φ_2 give

$$\begin{bmatrix} 0.40784 & 0.21163 & -0.040 & 0 \\ & 10.0755 & 1.3558 & 0 \\ & & 1.8375 & 0.04553 \\ & & & 0.24914 \end{bmatrix}$$

giving frequencies 0.01747, 0.29852, 0.81855, 1.51856 for $C_2H_2Cl_2$,
and 0.01738, 0.27879, 0.42700, 1.48525 for $C_2D_2Cl_2$.

(S, e): All that remains now is to add on the force constant corresponding to the stretching of the R coordinate. To obtain this constant a_0 is simple enough.

$2.150482 \times a_0 = 5.57604$ gives $a_0 = 2.593$ from $C_2H_2Cl_2$ } average
$1.159304 \times a_0 = 3.18359$ gives $a_0 = 2.746$ from $C_2D_2Cl_2$ } $a_0 = 2.670$

This is the constant which carries most heavily the burden of the uncorrected anharmonicity,but this correction we are not at all in a position to apply. There is not enough data on harmonics for this to be contemplated. Also because of a slight error of computation this constant was put down as 2.665 instead of 2.670. Since this would not modify sensibly the following results we have not repeated the computations with the «correct» figure which is 2.670. Now to give the final result

$$\Phi_1 = \begin{bmatrix} 2.665 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0.41453 & 0.16104 & -0.030 & 0 \\ & & 9.0071 & 0.61039 & 0 \\ & & & 1.8470 & 0.05926 \\ & & & & 0.25011 \end{bmatrix} \begin{matrix} (\Delta R_1 + \Delta R_2) \\ (R\Delta\theta_1 + R\Delta\theta_2) \\ (\Delta L) \\ (\Delta d_1 + \Delta d_2) \\ (d\Delta\varphi_1 + d\Delta\varphi_2) \end{matrix}$$

gives 0.01747, 0.29795, 0.81907, 1.50955 and 5.77986 for $C_2H_2Cl_2$ while 0.01763, 0.29772, 0.81865, 1.48329 and 5.57604 are the observed values. Similarly it gives

0.017382, 0.27651, 0.42657, 1.44744 and 3.20364 for $C_2D_2Cl_2$ while 0.017221, 0.27958, 0.42551, 1.45168 and 3.18359 are the observed values.

Similarly when $a_0 = 2.665$ is added on to the other potential matrix giving us Φ_2, we get a similar set of calculated frequencies agreeing quite as well with the observed values. We get

0.01747, 0.29790, 0.81814, 1.50671 and 5.79121 for $C_2H_2Cl_2$ and
0.01738, 0.27701, 0.42579, 1.43272 and 3.23279 for $C_2D_2Cl_2$.

(*S*, *f*): The following tabulation shows the results in one place. The steps in which they have been obtained have been elaborated above. The following applies equally to the frequencies calculated with the two limiting potential functions we have been discussing i.e., Φ_1 and Φ_2.

(S, c) (iii)	R blocked, φ free	0	710	1178	1587	∞	$C_2H_2Cl_2$
(S, d)	R blocked	172	711	1180	1604	∞	
(S, e)	all elastic	172	711	1179	1600	3140	
	observed values	173	711	1179	1587	3077	
(S, c) (iii)	R blocked, φ free	0	688	851	1570	∞	$C_2D_2Cl_2$
(S, d)	R blocked	172	688	852	1589	∞	
(S, e)	all elastic	172	685	851	1568	2333	
	observed values	171	689	850	1570	2325	

This completes the solution of the symmetric modes of vibration for cis-$C_2H_2Cl_2$, cis-$C_2D_2Cl_2$. We can, as is usual, say that a problem of 10 frequencies has been solved with a potential function containing 9 constants. *What is of greater significance is the statement that, given the internal coordinates we have chosen, it is impossible to solve this problem satisfactorily with a smaller number of non-zero components in the potential energy matrix than in the* Φ *given in* (S, e) *above.*

We would like to emphasise the role that b_2 is playing in this problem. It is evident that without the participation of b_2, with its value lying between —0.03 and —0.04 ,there is no possibility of solving this problem. These two values provide us with an upper and a lower bound for the solution, the criterion being the corresponding value of c_0.

12. *The plane vibration of cis-*C_2HDCl_2:

As is obvious, a comparison of the observed frequencies for this molecule with those computed with the potential function we have derived, will be a justification for the computation. The observed values have been given by Bernstein and Pullin ([5]).

Absence of any symmetry makes all the nine modes inseparable and the computational problem is correspondingly formidable. Using for the total potential matrix $\begin{bmatrix} \Phi_1 & O \\ O & \Psi \end{bmatrix}$ and with it the appropriate **G** matrix, the frequencies were computed and they are as follows:

calculated: 3116, 1584, 947, 697, 172; 2314, 1248, 787, 563 cm^{-1}
observed: 3078, 1575, 950, 703, 175; 2299, 1245, 781, 561 cm^{-1}.

Decius-Wilson ([7]) sum rule can be used as a partial check for the accuracy of the computed values. From the computed values shown in sections 10, 11, and 12 we get

$$\Sigma_{H,H} - \Sigma_{H,D} = 15.6716 - 12.6467 = 3.0249$$
$$\Sigma_{H,D} - \Sigma_{D,D} = 12.6467 - 9.6220 = 3.0247.$$

As regards the reduction of a 9×9 secular determinant with the unknown only along the diagonal, it is possible to reduce it to the corresponding polynomial by the well known method of pivotal reduction by using as pivotal element a non-diagonal element (i.e. one without the unknown) in the secular determinant

preferably chosen in such a way as to keep out, as much as possible, the unknown from appearing in more and more places in the reduced determinants; this process can be continued till the unknown fills up every element of the reduced determinant after which this latter has to be expanded out in the usual way to get the polynomial. It is most advantageous to be able to get a 3×3 determinant before every place comes to be occupied by the unknown. This method has been used once before for the same purpose ([6]).

13. *Acknowledgments*:

We are particularly indebted to professor C. Manneback of Louvain University, Belgium, for having proposed the problem to us and for his helpful suggestions.

REFERENCES

([1]) KARLE, I. L. and KARLE, J., *Jour. chem. phys.* **20** (1952), 63.
([2]) KARLE, I. L. and KARLE, J., *Jour. chem. phys.* **18** (1950), 963.
([3]) BERNSTEIN, H. J. and RAMSAY, D. A., *Jour. chem. phys.* **17** (1949), 556.
([4]) BROCKWAY, L. O. et al., *Jour. Amer. chem. soc.* **57** (1935), 2693.
([5]) BERNSTEIN, H. J. and PULLIN, A. D. E., *Canad. jour. chem.* **30** (1952), 963.
([6]) MANNEBACK, C. and RAHMAN, A., *Ann. soc. scient. Bruxelles*, **67** (1953), 140.
([7]) DECIUS, J. C. and WILSON, E. B., *Jour. chem. phys.* **19** (1951), 1409.
([8]) VERLEYSEN, A., *Ann. soc. scient. Bruxelles*, **59** (1939), 267.
([9]) MANNEBACK, C. and RAHMAN, A., *Ann. soc. scient. Bruxelles*, **67** (1953), 28.
([10]) MANNEBACK, C. and RAHMAN, A., *Ann. soc. scient. Bruxelles*, **67** (1953), 275.
([11]) HALVERSON, *Rev. mod. phys.* **19** (1947), 87.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 70, nº IV, p. 223-231

Diffraction de la lumière par une onde ultrasonore progressive Calcul de l'intensité des raies

PAR

Norbert SEGARD, Jean POULIQUEN et Etienne DEFFONTAINES
Faculté Libre des Sciences de Lille
Institut Supérieur d'Electronique du Nord

On sait que le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide stratifie le milieu (l'indice de réfraction n subit des variations dans le temps et dans l'espace). Une onde lumineuse monochromatique qui le traverse se déforme donc. Si, par exemple, à l'entrée l'onde est plane, à la sortie, on observe à travers un système afocal, des franges fines comparables aux différents spectres donnés par un réseau.

Ce phénomène a déjà fait l'objet de nombreuses études dont celles d'Einstein [1] et de Brillouin [2].

Monsieur Lucas [3] explique la formation des franges et calcule la valeur de l'interfrange sans s'occuper de leur nombre et de leur intensité. C. V. Raman et N. S. Nagendra Nath [4] présentent une théorie séduisante par sa simplicité, mais qui n'est pas valable pour des traversées de liquide ultrasonné supérieures à quelques millimètres. Une théorie plus complète est proposée par Messieurs Wannier et Extermann [5] à partir des équations générales de Maxwell.

Tout récemment, nous devons signaler une étude très intéressante de Monsieur Nomoto [6]. La théorie qu'il propose, vérifiée par des expériences, est approchée et ne fait appel qu'à l'optique géométrique.

Pour notre part, à cause des conditions expérimentales différentes (longueur d'onde des ultrasons) nous nous sommes heurtés à des difficultés qui nous ont obligés à compléter cette dernière théorie.

Disposition expérimentale pour l'obtention de ces franges.

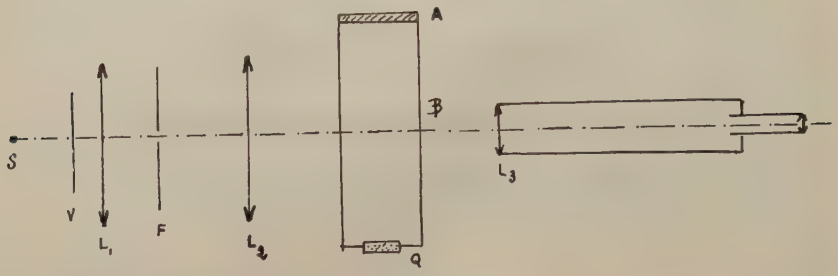


FIG 1

S : source (lampe à vapeur de mercure).

V : verre de WRATTEN isolant la raie verte = 5461 Å.

L_1 : lentille concentrant la lumière sur la fente.

F : fente de 4 μ tracée sur gélatine.

L_2 : lentille dont le plan focal contient la fente.

B : bac dans lequel se propage une onde progressive émise par le quartz Q et absorbée en A.

L_3 : lunette astronomique réglée pour l'infini.

L'objectif de L_3 donne dans son plan focal une figure de diffraction représentée par la photographie figure 2.

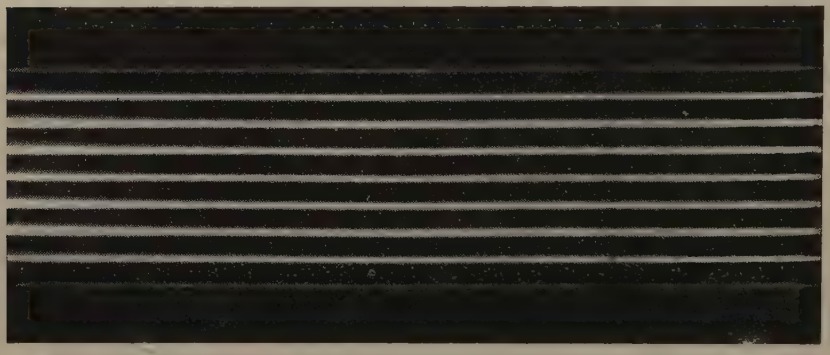


FIG. 2

THÉORIE DU PHÉNOMÈNE :

Une onde plane progressive se propageant dans un liquide y produit des compressions adiabatiques.

A l'instant t et en un point situé à une distance x du quartz, la variation de pression est représentée par :

$$p = p_0 + \Delta p \cos \omega \, (t - x/v) \tag{1}$$

p_0 = pression moyenne
Δp = amplitude maxima des variations de pression
ω = pulsation des ultrasons
v = vitesse de cette onde dans le liquide.

A ces variations de pression correspondent des variations de l'indice de réfraction de l'eau [7]

$$n = n_0 + \Delta n \cos (\omega t - 2\pi x/\Lambda) \tag{2}$$

n_0 = l'indice de l'eau au repos
Δn = amplitudes maxima de variation d'indice
Λ = longueur d'onde des ultrasons dans le liquide.

Puisqu'un rayon lumineux qui traverse un liquide est soumis à la relation de DESCARTES :

$$n \sin i = \text{Constante}$$

on sait exprimer l'angle d'émergence de la lumière en fonction de n. Cet angle i est celui que fait le rayon émergent d'une tranche liquide avec l'axe ox.

A l'entrée $i = i_0 = 90^\circ$ ce qui permet de déterminer la valeur de la constante.

On aura donc :

$$\sin i = \frac{n_0 + \Delta n \cos (\omega t - 2\pi x_0/\Lambda)}{n_0 + \Delta n \cos (\omega t - 2\pi x/\Lambda)} \tag{3}$$

Si nous déplaçons le long de ox à la vitesse de l'onde ultrasonore Δn est indépendant du temps. L'expression (3) devient :

$$\sin i = \frac{n_0 + \Delta n \cos 2\pi x_0/\Lambda}{n_0 + \Delta n \cos 2\pi x/\Lambda} \tag{3'}$$

On voit (figure 3) que :

$$\operatorname{tg} i = dz/dx \tag{4}$$

Les équations (3') et (4) nous permettent alors d'écrire l'équation des rayons lumineux au sein du milieu ultrasonné :

$$\frac{dz}{dn} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\Delta n}{n_0}\left(\cos\frac{2\pi x}{\Lambda} - \cos\frac{2\pi x_0}{\Lambda}\right)}}$$

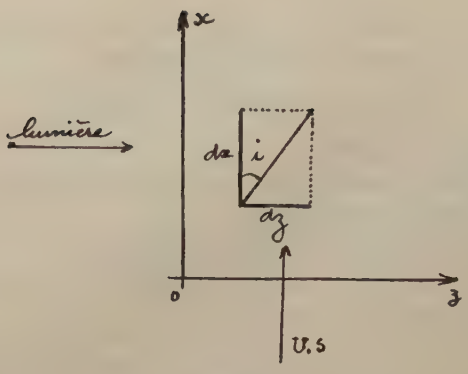


FIG. 3

expression qui peut se simplifier de la façon suivante, puisque les variations d'indice sont très faibles ($\Delta n = 10^{-4}$) :

$$\frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\ dz = \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)\ (1-k^2\,u^2)}}$$

avec : $u = \dfrac{\sin \pi x/\Lambda}{\sin \pi x_0/\Lambda}$ et $k = \sin \pi x_0/\Lambda$

Cette équation différentielle définit u comme une fonction elliptique de z.

Quand x varie de x_0 à x, c'est-à-dire u de 1 à u, l'équation devient:

$$\frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\ z = \int_1^u \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)\ \ (1-k^2\,u^2)}}$$

ce qui peut s'écrire, afin d'utiliser les tables de LEGENDRE :

$$\frac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\frac{\Delta n}{n_0}}\ z + \int_0^1 \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)\ (1-k^2\,u^2)}} = \int_0^u \frac{du}{\sqrt{(1-u^2)\ (1-k^2\,u^2)}}$$

Nous pouvons alors tabuler cette fonction et tracer la marche des rayons lumineux dans le bain ultrasonné.

Nous obtiendrons la figure 4 où $\xi = \dfrac{2\pi}{\Lambda}\sqrt{\dfrac{\Delta n}{n_0}}\ z$

qui représente le trajet d'un rayon lumineux dans un milieu indéfini en dimension. Il est évident que la largeur du faisceau ultrasonore fixe la valeur de z et donc de ξ. Une fois cette région traversée, les rayons continuent en ligne droite.

Comme nous l'avons dit plus haut, cette disposition de rayons lumineux n'est pas fixe dans l'espace, mais se déplace à la vitesse

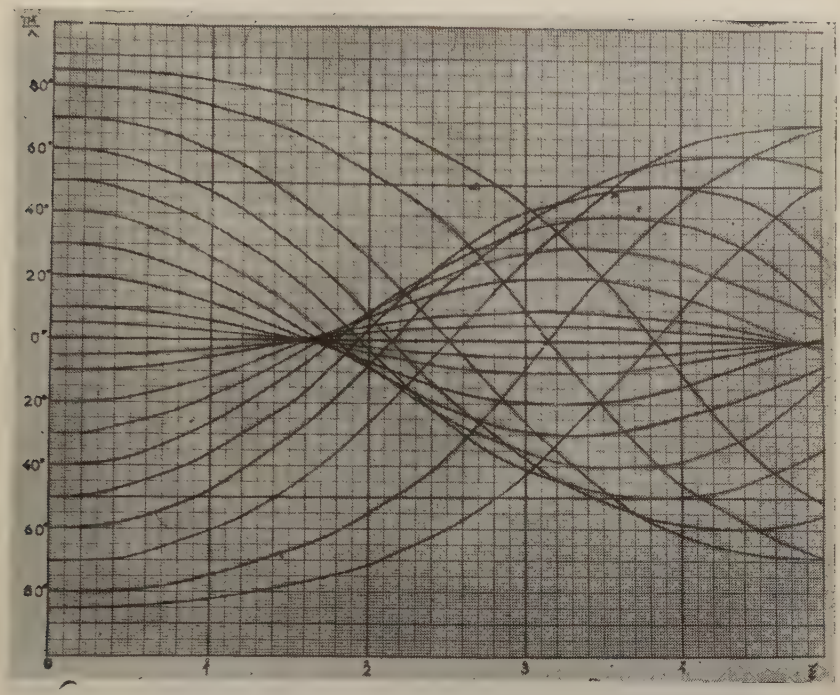


FIG. 4

de l'onde ultrasonore, de plus à un instant donné on la retrouve semblable tous les Λ. Il s'en suit que les rayons lumineux de même angle d'émergence sortent du bain en différents points équidistants de Λ.

Ces rayons suivent les mêmes chemins optiques et leur amplitude et leur phase sont les mêmes.

La disposition lumineuse est donc bien semblable à celle que donne un réseau gravé sur verre de période Λ.

En ce cas, l'interfrange angulaire a pour valeur :

$$\varphi_1 = \frac{\lambda}{\Lambda} = \frac{\text{(longueur d'onde de la lumière)}}{\text{(longueur d'onde des ultrasons)}}$$

Tous les rayons qui sortent du bain inclinés de φ_1 forment le spectre du premier ordre. Tous ceux inclinés de $2\varphi_1$ forment celui du second ordre et ainsi de suite.

Exprimons l'angle φ d'émergence d'un rayon quelconque en fonction de φ_1

$$\varphi = p\,\varphi_1 \qquad (p = \text{ordre du spectre})$$

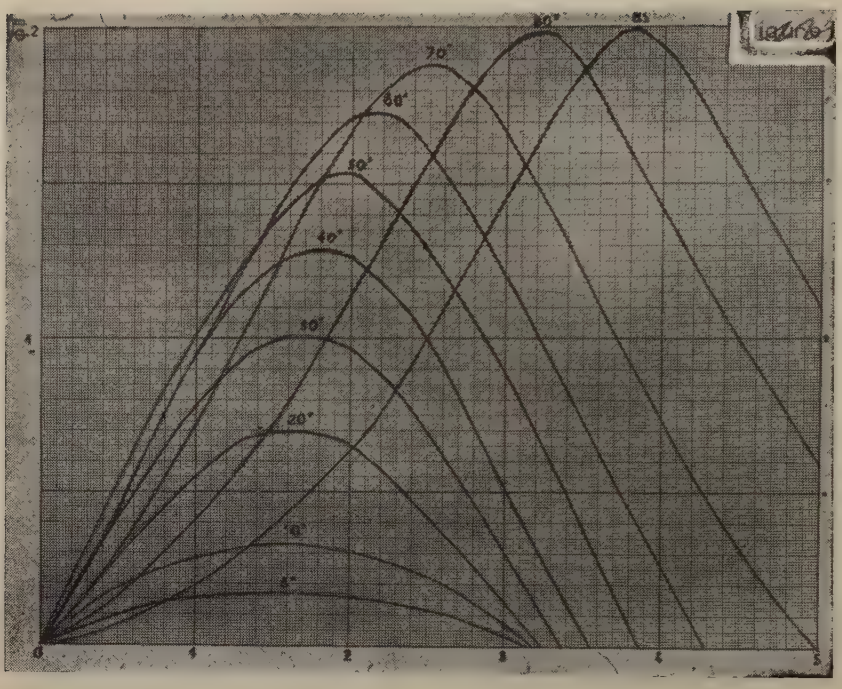


FIG. 5

Or, puisque d'une part l'angle φ' d'émergence des rayons lumineux dans l'eau est donné par :

$$\varphi' = dx/dz$$

et que d'autre part nous avons pratiquement : $\varphi/\varphi' = n$ nous pouvons écrire :

$$\frac{p}{\sqrt{\theta}} = \sqrt{2\left(\cos\frac{2\pi x}{\Lambda} - \cos\frac{2\pi x_0}{\Lambda}\right)} \text{ avec } \theta = \Delta n/n_0\, n_0^2\, \Lambda^2/\lambda^2$$

L'étude du rapport $p/\sqrt{\theta}$ en fonction de ξ nous donne le réseau de courbes de la figure 5 à partir desquelles il sera possible de tracer pour un θ donné la courbe

$$p = f(\alpha_0) \text{ avec } \alpha_0 = \pi x_0/\Lambda$$

de la figure 6.

Cette dernière nous montre que la lumière qui concourt à la formation du spectre d'ordre p provient de deux régions différentes

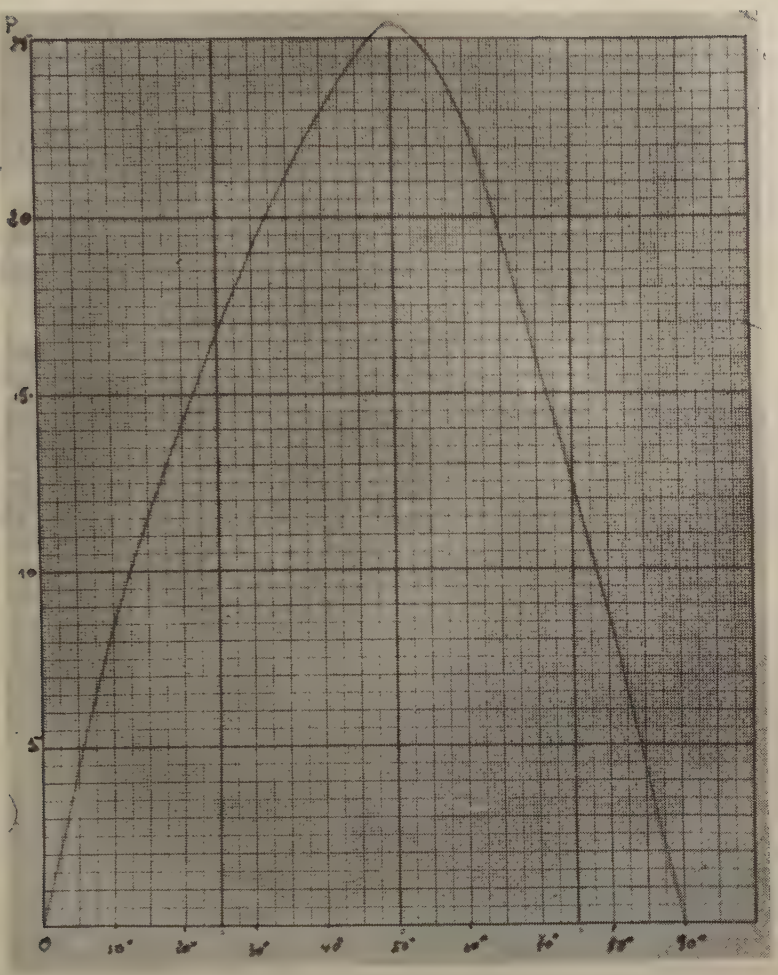


FIG. 6

de la figure 4. Désignons par α_1 et α_2 les rayons provenant respectivement des régions où :

$$0 < \alpha < 50^o \quad \text{et} \quad 50^o < \alpha < 90^o$$

tous les rayons α_1 de même inclinaison sont distants de Λ ; de même pour les rayons α_2, mais la distance entre ces deux rayons émergents dépend de l'ordre du spectre. Le bain ultrasonné ne fonctionne donc pas comme un réseau unique mais comme deux réseaux de même pas, dont les sillons gravés seraient décalés de « l » — décalage qui varie d'ailleurs avec le spectre considéré.

L'intensité délivrée par chacun de ces réseaux est aussi fonction de l'ordre du spectre. Or la densité du faisceau de rayons parallèles tombant sur le bain ultrasonné est constante quelle que soit l'ordonnée x d'impact. La densité des rayons $\alpha_{1 \text{ ou } 2}$ qui forment le spectre d'ordre p est donc donnée par la pente de la courbe 6 pour la valeur de α relatif à l'ordre du spectre considéré.

Un spectre d'ordre p se produit par la superposition des spectres de même ordre dus aux deux réseaux qui se composent géométriquement.

Les différences de phase β acquises par les rayons α_1 et α_2 lors de leur traversée du liquide ne sont pas négligeables. En effet, il est évident que les rayons les plus éloignés qui sortent parallèlement d'un tranche liquide de largeur $\Lambda/2$ sont ceux qui acquièrent la plus grande différence de marche, puisqu'ils traversent des régions où la différence des indices est la plus grande; c'est le cas des rayons pour lesquels $\alpha_1 = 0$ et $\alpha_2 = 90^o$.

Nous avons alors : $\delta l = L\Delta n$ où L est la longueur du liquide traversé, donc

$$\beta = \frac{2\pi\delta l}{\lambda \text{ (eau)}} = \frac{2\pi L \ \Delta n \ n_0}{\lambda \text{ (air)}}$$

pour $L = 3$ cm $\lambda_a = 5461$ Å $\quad \Delta n = 3.10^{-5}$

$$\beta \simeq 14 \text{ rd}$$

Dans le cas général, il faut calculer :

$$\delta_e = \int n_1 \, ds_1 - \int n_2 \, ds_2$$

où ds_1 et ds_2 désignent respectivement les éléments curvilignes des rayons α_1 et α_2 ($ds = \sqrt{dx^2 + dz^2}$).

A cette différence de trajet optique δ_e entre α_1 et α_2 acquise dans l'eau il faut ajouter celle (δ_a) acquise dans l'air

$$\begin{aligned} \delta_a &= l \sin \varphi = l\varphi \\ &= p \, l \, \varphi_1 = p \, l \ \lambda/\Lambda \end{aligned}$$

La différence de phase entre les rayons α_1 et α_2 est donc :

$$\beta = \frac{2\pi \ \delta_e \ n_o}{\lambda} + \frac{2\pi \ \delta_a}{\lambda}$$

$$= \frac{2\pi\ \delta_e\ n_o}{\lambda} + \frac{2\pi\ p\ l}{\Lambda}$$

La valeur de « l » est donnée pour l'ordre « p » par la courbe 6.

Nous avons vu plus haut, comment obtenir les intensités respectives I_1 et I_2 d'une frange d'ordre p donné de chacun des réseaux, il nous est facile maintenant d'obtenir l'intensité totale d'une frange d'ordre p en composant ces deux intensités suivant la formule connue :

$$I_p^2 = I_1^2 + I_2^2 - 2I_1\ I_2 \cos\beta$$

Conclusion :

La théorie que nous venons de proposer peut être utilisée dans le cas d'ondes stationnaires.

La formule (2) devient ici :

$$n = n_o + \Delta n \sin\omega t\ \cos\frac{2\pi x}{\Lambda}$$

Il faut donc, dans les formules précédentes, remplacer Δn par $\Delta n \sin\omega t$. Autrement dit, les deux paramètres θ et ξ sont maintenant fonctions du temps.Pour $t = 0$, par exemple, sin $\omega t = 0$ et la courbe 6 est confondue avec l'axe des abscisses; donc $p = 0$. Au contraire quand $\omega t = \pi/2$, $\Delta n \sin\omega t = \Delta n$ et p prend sa valeur maximum. Nous voyons que l'éventail des franges de diffraction se ferme et s'ouvre à la période ultrasonore. Pour calculer l'intensité de ces franges, il faut connaître celles qui existent aux temps : $t = 0$; $t = t_1$; $t = t_2$ ... ces temps t_1; t_2; t_3 ... étant des fractions de la période ultrasonore. Il suffit alors de sommer arithmétiquement ces intensités trouvées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Einstein, *Ann. der Phys.* 33 (1910) p. 1275.
(2) L. Brillouin, *Ann. de Phys.* 17 (1922), p. 88.
(3) R. Lucas et P. Biquart, *J. de phys. et Rad.* 3 (1932), 464.
(4) C. V. Raman et N. S. Nagendra Nath, *Proc. Ind. Acad. of Science*, 2 (1935), 406.
(5) R. C. Extermann et Wannier, *Helv. Phys. Acta*, 9 (1936), 520. et R. C. Extermann, *Helv. Phys. Acta*, 10 (1937), 185.
(6) Otobiko Nomoto, *Bull. de Kobayasi*, Vol. N° 1, 10 mars 1951.
(7) Acoustique de R. Lucas, p. 161.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 70, nº IV, p. 232-243

Contribution à l'étude de l'oxydation des solutions d'iodure de potassium par ultra-sons

PAR

Norbert SEGARD, Thérèse LEMAIRE et Paul VERHOYE

Faculté Libre des Sciences de Lille
Institut Supérieur d'Electronique du Nord

1. — Objet de cette étude

Cette note a pour objet l'effet oxydant des ultrasons sur des solutions aqueuses d'iodure de potassium, effet qui a déjà été étudié par de nombreux physico-chimistes. Diverses théories ont été proposées pour expliquer ce phénomène. Mais jusqu'ici la difficulté de cette étude que signalent la plupart des auteurs provient du caractère non reproductible des résultats expérimentaux.

Il nous a semblé intéressant de reprendre systématiquement ce travail, en fixant autant que possible, certains paramètres physiques.

Les résultats que nous publions ici sont relatifs à la détermination de la puissance acoustique en fonction de l'intensité H. F. et à l'étude de la libération d'iode en fonction du temps.

2. — Description de l'appareil

Nous utilisons un émetteur piézoélectrique qui comprend deux parties : le générateur H. F. et le projecteur. La construction du générateur est décrite par ailleurs [1]. Il comprend trois étages : l'étage pilote formé d'une 6 V 6, un étage intermédiaire de puissance renfermant une lampe 807 Driver, et l'étage final de puissance formé de deux lampes 250 T. H. Ce générateur fournit à un autotransformateur de sortie une tension de fréquence réglable.

Cette dernière est transmise au quartz piézoélectrique. Un milliampèremètre connecté entre le quartz et la masse permet de lire le courant qui traverse le quartz et le milieu dans lequel il est plongé.

Le projecteur se compose de trois parties : le vase laboratoire, le quartz, et le carter.

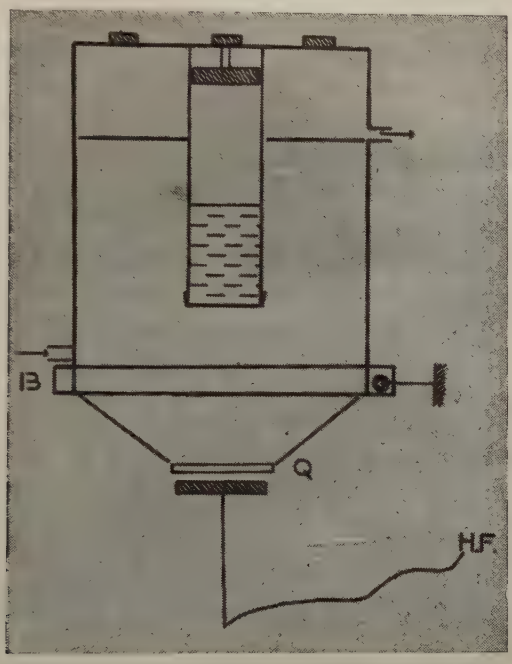


Fig. 1

Le vase laboratoire est muni d'une bride inférieure B où se trouve une électrode métallique qui permet le retour à la masse. Le quartz Q est posé dans un anneau métallique vissé sur un support en matière plastique. Le carter est un cylindre moulé rempli de pétrole. Ce carter contient l'électrode dont la position par rapport au quartz est réglable, et qui est connectée à la sortie du générateur H. F. Un tube latéral qui communique avec le carter permet l'évacuation des bulles qui peuvent se former entre quartz et électrode. L'éprouvette utilisée dans les expériences a une section de 4 cm de diamètre, correspondant approximativement au diamètre actif du quartz, selon une étude faite par Degrois [2].

Le fond est une membrane de polythène collée sur les parois de l'éprouvette. Cette substance a été choisie à cause de son faible pouvoir absorbant.

3. — Mesure de la puissance acoustique

Nous avons établi la loi reliant la puissance acoustique émise dans le bain ultrasonore et l'intensité H. F. traversant ce bain, à l'aide des mesures calorimétriques. La surface de séparation eau-air étant un réflecteur parfait pour les radiations ultrasonores, l'énergie se transforme intégralement en énergie calorifique. Si l'on applique une formule de correction permettant de compenser les pertes par rayonnement et conduction on dispose d'une méthode correcte de mesures de puissance. On a noté dans les mesures indiquées ci-dessous :

I. H. F. : le courant indiqué par un milliampèremètre de sortie connecté entre le quartz et la masse.

p : la puissance calculée à partir des mesures calorimétriques.

TABLEAU I

I. H. F. MA	248	308	364	414	448	520
p Watts	35	50	69,4	85,7	100	130

La fonction $P = f(I)$ est parabolique

$$P = aI^2 + bI \text{ avec } a = 0{,}00446$$
$$b = 0{,}02485.$$

4. — Etude expérimentale de la libération d'iode en fonction du temps

On soumet aux ultrasons 100 cm³ d'une solution de KI saturée d'air, acidifiée par H_2SO_4 à 33 %, de façon à obtenir une solution 0,16 normale. L'iode libéré est titré par méthode chimique avec de l'hyposulfite N/10 ou N/100. Les dosages sont effectués dans les trois minutes qui suivent « l'Ultrasonnation » afin d'éviter les erreurs dues à l'évolution des solutions.

a) *Evolution des solutions.* Nous avons constaté une évolution dans la libération d'iode après chaque dosage. D'autre part, ayant mis en évidence la formation d'acide nitreux dans l'eau bidistillée,

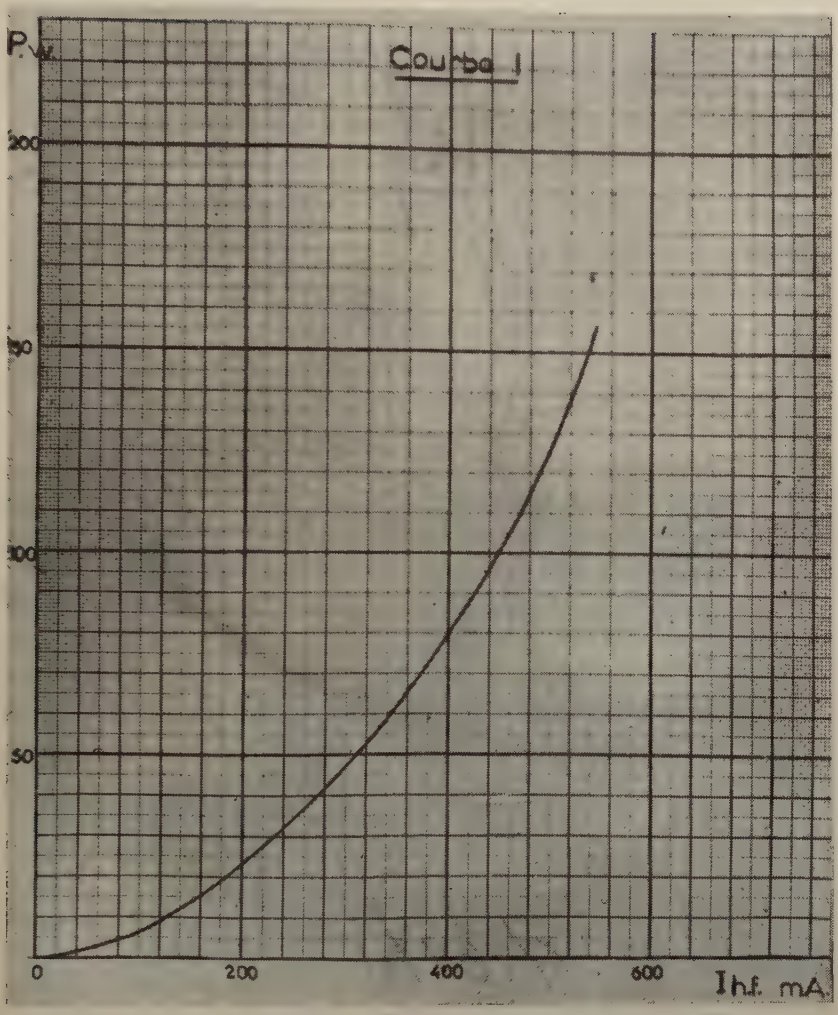


FIG. 2

irradiée à l'aide du réactif de GRIESS et d'ISLOWA, nous pensons que cette évolution est due à l'action de l'acide nitreux sur KI. Selon FRENSDORFF (6) cette action est lente à cause d'un cycle d'oxydation NO — NO_2 par l'air.

b) *Justification de l'emploi d'un acide* : PRUDHOMME et GRABAR (3) ont mis en évidence la formation d'eau oxygénée, d'oxygène, dans le liquide ultrasonné. Il semble que l'eau oxygénée soit le facteur le plus important d'oxydation. De toute façon, qu'il y ait

présence d'eau oxygénée, ou de radicaux OH, il est nécessaire d'être en milieu acide pour éviter l'oxydation ou la réduction de l'iode ainsi formé.

Dans le cas où l'on admet avec RENAUD et DOGNON [4] la réaction globale

$$8\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2O_2 + 2\,O_2 + 6\,H_2$$

l'oxydation de IK peut s'écrire de deux façons suivant qu'on accepte ou non la formation d eau oxygénée :

$$4\,H_2O + 2\,I^- + 2\,H^+ \begin{cases} \nearrow\ H_2O_2 + O_2 + 3\,H_2 + 2\,I^- + \\ \quad 2\,H^+ \longrightarrow I_2 + O_2 + 3\,H_2 + 2\,H_2O \\ \searrow\ 2\,OH + H_2 + 2\,I^- + \\ \quad 2\,H^+ \longrightarrow I_2 + H_2 + 4\,H_2O \end{cases}$$

Nous avons vérifié expérimentalement que la quantité d'iode libéré dans les mêmes conditions électriques et acoustiques, avec ou sans acide était quatre fois supérieure dans le premier cas.

c) *Recherche du maximum d'énergie ultrasonore* : deux méthodes de travail ont été utilisées en vue d'obtenir un rendement maximum.

1) à l'aide d'un piston mis en contact avec le liquide, on forme des ondes stationnaires dans l'éprouvette. Il suffit de régler la position du piston pour que la colonne de liquide soit égale à un nombre entier de fois $\lambda/2$.

2) la surface du liquide est laissée libre. Les ondes stationnaires ne peuvent se former, car la hauteur de la colonne du liquide varie sans cesse. La formation du geyser n'est pas gênée.

La quantité d'iode libéré est six fois supérieure dans le second cas. On peut expliquer ce résultat par la difficulté qu'ont les bulles de cavitation à se former dans le premier cas. Or ces bulles jouent un rôle essentiel dans les phénomènes d'oxydation.

PRUDHOMME et GRABAR [5] montrent que toutes les réactions chimiques produites par ultrasons sont directement liées à la cavitation. Cette dernière exige la présence d'un gaz dissous dans la solution. La nature de ce gaz a une importance. Nous le vérifierons par la suite.

RÉSULTATS OBTENUS : Nous avons utilisé deux concentrations différentes. Une étude préalable avait montré que la libération d'iode était pratiquement indépendante de la concentration, pour des valeurs comprises entre 1 % et 10 % à une approximation de l'ordre de 16 %. Nous avons choisi une solution à 1 %

(0,06 mole /litre) correspondant au palier, et une solution à 0,1 % (0,006 mole /litre). Cette dernière nous a permis d'obtenir rapidement la libération totale de l'iode.

Le réglage étant effectué pour les conditions électriques suivantes : Vp = 2000 v ; Ip = 200 mA (tension et courant anodique des lampes 250 T. H. formant l'étage de sortie). I H.F. = 500 mA Pac = 124 W.

TABLEAUX II et III

Solution 0,1 %

t min	*n* cm³ $S_2O_3Na_2$	I_2 libéré mg	*t*	*n*	I_2	*t*	*n*	I_2
4	0,22	2,8	16	1,51	19,2	40	5,97	76
5	0,29	3,68	17	1,40	17,3	45	6,42	81,5
6	0,35	4,45	18	1,56	19,8	55	7,20	91,5
7	0,41	5,2	19	1,84	23,4	60	7,50	95,5
8	0,60	7,62	20	1,89	24	65	7,40	94
9	0,79	10,0	22	2,29	29,1	70	8,80	112
10	0,71	9,02	24	2,43	30,8	75	8,30	106
11	0,89	11,3	28	3,42	43,5	90	8	102
12	0,93	11,8	30	3,60	45,7	105	8,2	104
13	1,08	13,7	32	4,22	53,7	120	9	114
14	1,13	14,4	36	5,19	66	150	9,3	118
15	1,31	18,6	38	5,60	71,2			

Solution 1 %

1	0,08	1,02	16	2,10	26,7	36	5,80	73,7
2	0,13	1,65	17	2,24	28,5	38	6,27	79,7
3	0,19	2,41	18	2,38	30,3	40	6,71	85,5
4	0,28	3,56	19	2,63	33,4	45	8,82	112
5	0,46	5,85	20	2,55	32,5	55	11,9	151
6	0,54	6,85	21	2,76	35	60	13,4	170
7	0,65	8,25	22	3,09	39,2	75	17,6	224
8	0,77	9,80	23	3,22	40,9	90	20	275
9	0,92	11,7	24	3,44	43,7	105	27,8	353
10	1,09	13,8	25	3,72	47,2	120	31,8	405
11	1,20	15,3	26	3,90	49,6	150	41	520
12	1,33	16,9	27	4,20	53,5	180	46,1	587
13	1,57	19,9	30	4,63	58,7	210	51,6	655
14	1,69	21,5	32	5,17	66	240	60,6	770
15	1,94	24,6	34	5,33	67,7			

Il s'est avéré très difficile de stabiliser certains paramètres électriques (I H.F.). Un courant d'eau permanent dans le vase-laboratoire permettait de travailler à une température pratiquement constante.

(Tableaux II et III — Courbes II et III).

5. — Interprétation des courbes : on note trois parties

a) *une partie curviligne.* Nous avons vérifié que cette courbure n'était pas due aux variations assez importantes de température notée en début d'expérience dans l'éprouvette.

b) *une partie rectiligne,* qui traduit un résultat établi lors d'une étude préalable (7) à savoir que la libération d'iode est fonction linéaire de l'énergie électrique et acoustique mise en jeu. Cette partie rectiligne cesse lors de l'apparition des premières traces d'iode à l'état solide.

c) *nouvelle partie curviligne et palier* : l'iode solide qui se dépose sur le fond de polythène semble gêner la cavitation. Au sortir du bain ultrasonore, l'iode est dissous dans un excès d'iodure de potassium. Le pouvoir oxydant est tel que la solution réagit sur une nouvelle quantité d'iodure pour libérer l'iode. Cette action

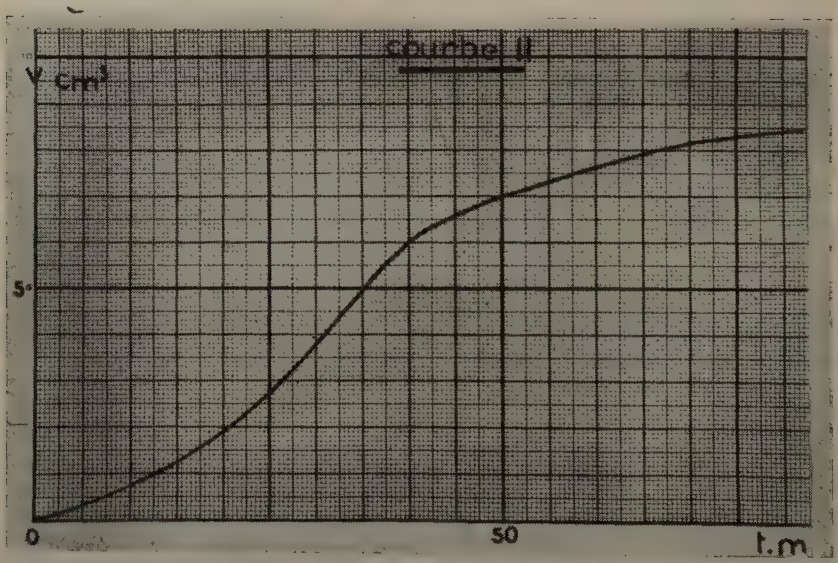


Fig. 3

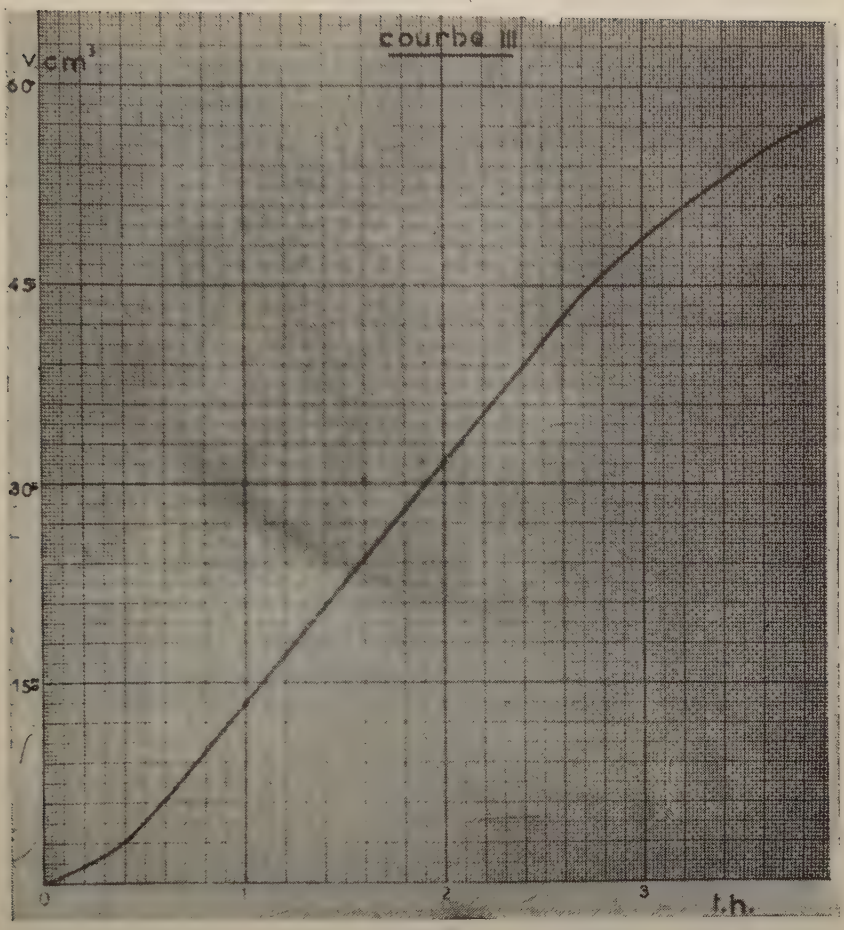


FIG. 4

indirecte est plus faible. On note une courbure et une tendance à la formation d'un palier.

6. — CINÉTIQUES EFFECTUÉES EN SATURANT LA SOLUTION AVEC UN GAZ CONNU

A plusieurs reprises nous avons constaté l'importance du rôle des gaz dissous dans la solution. Le rendement varie avec la nature du gaz et sa concentration. Nous avons réalisé différentes cinétiques dans les mêmes conditions électriques, avec des solutions à 0,1 % :

1°) saturée d'air
2°) saturée d'azote
3°) saturée d'oxygène
4°) saturée de CO_2.

Les résultats sont indiqués dans le tableau IV et les courbes IV.

TABLEAU IV

t	Conditions normales		Azote		Oxygène		Gaz carbonique	
Min.	Volume N/10 Cm^3 $S_2O_3Na_2$	mg I_2	Volume Cm^3 $S_2O_3Na_2$	mg I_2	Volume Cm^3 $S_2O_3Na_2$	mg I_2	Volume Cm^3 $S_2O_3Na_2$	mg I_2
5	0,11	1,4	0,25	3,18	0,40	5,1		
10	0,22	2,8	0,51	6,5	0,85	10,8		
15	0,37	4,7	0,98	12,5	1,38	17,5		
20	0,54	6,75	1,53	19,5				
25	0,70	8,9	2,04	26				
30	0,99	12,6	2,40	30,5	2,65	33,7	0	0
40	1,62	20,6	3,7	47				
45					4,3	54,7		
50	2,46	31,2	4,5	57,2				
60	3,17	40,3	5,4	68,7	6,3	80	0,19	2,41
75	5,35	67	7	89				
90	7	89	8	102	8,9	113	1,80	22,9
120	8,4	107	9	114			5,7	73,7

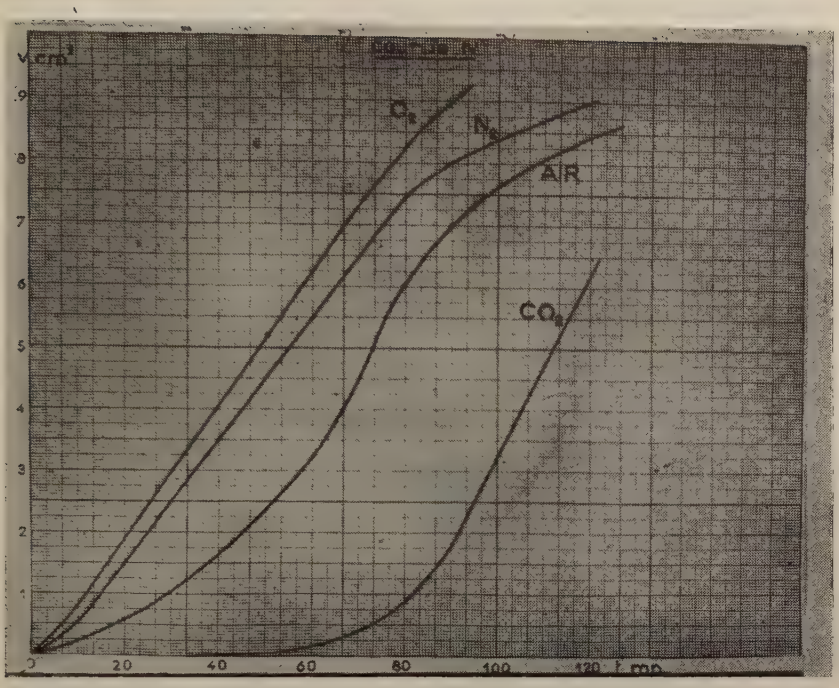


FIG. 5

INTERPRÉTATION : ces courbes apportent quelques éléments nouveaux pour l'interprétation. CO_2 est un inhibiteur dans cette réaction, alors que l'azote et l'oxygène jouent un rôle accélérateur. Ceci s'explique par le phénomène de cavitation. Les bulles actives prennent naissance au dessus d'un seuil énergétique appelé « seuil de cavitation ». D'après DOGNON et SIMONOT [8] ce seuil dépend de plusieurs paramètres : température, pression du gaz dissous, concentration de la solution. Ces bulles sont des centres actifs d'oxydation à cause d'étincelles produites à l'intérieur — théorie de FRENKEL [9]. — Les étincelles provoqueraient la rupture de la molécule d'eau en radicaux H et OH. La présence de CO_2 diminue la cavitation parce que les bulles formées sont alors plus grosses et moins actives. Par contre, la teneur constante en gaz (O_2 — N_2) augmente le rendement et permet d'obtenir des résultats plus cohérents.

7. — Calcul du rendement

Nous allons calculer le rendement, défini comme étant le rapport entre la puissance nécessaire pour libérer l'iode, et la puissance émise dans le bain ultrasonore. On suppose pour faire ce calcul un système à réactions réversibles s'effectuant à pression constante. En première approximation, la chaleur de réaction sera égale à la variation d'enthalpie ΔH du système. En travaillant avec une puissance acoustique de 124 Watts, nous avons libéré 170 mg d'iode à l'heure. Nous allons effectuer le calcul du rendement dans les deux cas suivants :

A. — *En tenant compte de la formation d'eau oxygénée* :

On considère les deux réactions :

$$8\,H_2O \rightarrow 2\,H_2O_2 + 2\,O_2 + 6\,H_2$$

$$H_2O_2 + I^- + 2\,H^+ \rightarrow I_2 + 2\,H_2O$$

La quantité de chaleur mise en jeu pour libérer une mole d'iode est calculée à partir des valeurs d'enthalpies données par les tables ([10]). Elle est égale à 168.480 calories; ce qui correspond à une puissance utile de 0,128 W. Le rendement est donc égal à $1{,}03 \cdot 10^{-3}$.

B. — *Sans tenir compte de la formation d'eau oxygénée* :

On considère la réaction globale :

$$2\,I^- + 2\,H^+ \rightarrow I_{2\,(d)} + H_{2\,(g)}$$

Cette réaction nécessite une énergie moindre. La différence d'énergie mise en jeu dans les deux types de réactions étant représentée par la chaleur de décomposition de deux moles d'eau soit 136.740 calories. L'énergie nécessaire est donc de 31.740 calories, ce qui correspond à une puissance utile de 0,0246 Watts, et à un rendement égal à $0{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Ces deux rendements sont du même ordre de grandeur. Ils n'apportent aucun renseignement sur la possibilité de formation de l'eau oxygénée.

Conclusion :

Nous avons libéré la totalité de l'iode à partir d'une solution de KI, avec des rendements supérieurs à ceux indiqués par les différents auteurs.

Les résultats relatifs à la libération d'iode en fonction du temps ne sont pas encore parfaitement reproductibles. Nous continuons ces expériences avec des solutions totalement dégazées et saturées d'un gaz donné. Les expériences en cours nous donnent de ce point de vue des résultats intéressants qui feront l'objet d'une communication ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Verhove P., *Diplôme d'Etudes Supérieures.* Lille 1956.
(2) Degrois M., *Ext. Ann. Telecom.* 1954. Cah. Acoust. 63.
(3) Grabar P., *Exposés annuels de biochimie Médicale* 1951, 161-163.
Prudhomme R. O. et Grabar P., *J. chim. Phys.*, 1949, 46, 307-322.
(4) Renaud P., *J. Chim. Phys.*, 1951, 48, 336-39.
(5) Grabar P. et Prudhomme O. R., *C. R. A. S.* (Fr), 1948, 236, 821.
(6) Frendorff H. K. et Ciark H. M., *J. Chim. Phys.*, 1950, 47, 399-402.
(7) Lemaire T., *Diplôme d'Etudes Supérieures,* Lille 1956, 33-34.
(8) Dognon A. et Simonot Y., *J. Chim. Phys.*, 1953, 50, 94.
(9) Frenkel J., *Acte Physicochimie U. R. S. S.*, 1940, 12, 317.
(10) Bichowsky and Rossini, *Thermo- chemistry of chemical Substances,* Reinhold, New-York 1936.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 78, nº IV, p. 244-250

Spectre de vibration et constantes de forces du nitrite sodique solide

PAR

P. TARTE

Résumé. — L'étude des spectres Raman et IR de $NaNO_2$ solide conduit aux attributions suivantes pour les fréquences fondamentales de l'ion NO_2^- : $\nu_1 = 1328$; $\nu_2 = 828$; $\nu_3 = 1273$ cm—1.

La fréquence attribuée à ν_3 est très différente de la valeur proposée par Newman (1360 cm—1). Le calcul des constantes de forces montre que les constantes de déformation et d'interaction possèdent des valeurs relativement élevées.

Introduction

Une nouvelle étude du spectre de vibration du nitrite sodique solide peut paraître superflue si l'on considère uniquement le nombre de travaux qui ont déjà été consacrés à cette question ([1],[5]). Mais en fait, il existe entre ces travaux des divergences telles qu'il est nécessaire, pour clarifier le problème, de faire une étude critique des résultats existants, et surtout d'apporter de nouveaux résultats expérimentaux. Nous ne nous préoccuperons pas ici du spectre de vibration de l'ion NO_2^- en solution : les spectres Raman à grande dispersion (complétés par des mesures de polarisation) de Langseth et Walles ([6]) sont en parfait accord avec nos propres mesures et conduisent aux attributions suivantes :

$$\nu_1 = 1331 \text{ cm}^{-1}; \nu_2 = 815 \text{ cm}^{-1}; \nu_3 = 1243 \text{ cm}^{-1}$$

où ν_1, ν_2, ν_3 représentent selon la convention généralement utilisée, la vibration symétrique de valence, la vibration symétrique de déformation, et la vibration antisymétrique de valence respectivement.

Spectre de vibration de $NaNO_2$ solide

C'est dans ce domaine que les résultats sont les plus discordants. L'ion NO_2^- possède la symétrie C_{2v}, de sorte que ses trois fréquences

fondamentales sont actives à la fois en Raman et en infra-rouge. On pourrait donc en principe, se limiter à l'étude du spectre IR de la substance, la prise du spectre Raman d'une substance solide pulvérulente étant généralement malaisée.

En pratique, nous avons repris l'étude aussi bien du spectre Raman que du spectre IR du nitrite sodique solide, et ceci pour deux raisons : 1°) Les discordances entre les résultats existants sont telles qu'on ne doit négliger aucun élément d'information (le spectre Raman de $NaNO_2$ solide n'avait pas encore été étudié) ; 2°) Bien que les trois fréquences fondamentales soient permises à la fois en Raman et en IR, les intensités relatives des bandes correspondantes sont très différentes suivant que l'on s'adresse à l'une ou l'autre technique. Par exemple, la bande correspondant à la fréquence symétrique ν_1, est très faible et difficilement mesurable en infra-rouge, tandis qu'elle apparaît avec une grande intensité en Raman ; c'est l'inverse pour la fréquence antisymétrique ν_3, très intense en IR et très faible en Raman. Les deux techniques (Raman et IR) se complètent donc parfaitement.

Pour la clarté de l'exposé, nous présenterons séparément les résultats obtenus en Raman d'abord, en IR ensuite.

Spectre Raman. — Les spectres Raman montrent les quatre raies suivantes (entre parenthèses, les intensités relatives, de moyenne à très faible) :

$123 \pm 3\ cm^{-1}$ (*af*) ; 153 ± 5 (*f*) ; 827 ± 5 (*ff*) ; 1328 ± 3 (*m*)

Les deux raies de basse fréquence (123 et 153 cm^{-1}) correspondent évidemment à des vibrations du réseau cristallin. Quant aux deux autres raies, leur attribution se fera facilement en se basant : 1°) sur les valeurs mêmes de leur fréquence. 2°) sur leur intensité relative. 3°) sur l'attribution (reprise plus haut) des fréquences de l'ion NO_2^- en solution.

Il est évident que la raie 1328 cm^{-1} — la plus intense du spectre — correspond à la fréquence ν_1, tandis que la raie 827 cm^{-1} doit être attribuée à ν_2.

Spectre IR. — Le tableau 1 donne les résultats obtenus par les divers auteurs et montre clairement les divergences considérables qui existent dans la littérature.

TABLEAU 1

Auteur	Bayley [1]	Duval [2]	Newman [3]	Miller [4]	Lüttke [5]	Ce travail
Technique	?	Poudres	Mono-cristaux	Poudres	Poudres	Poudres
ν_1	1330-1392	Manque	1325	1335	1317	1328
ν_2	707- 834	Région non étudiée	831	831	824	828
ν_3	1127-1220	1217	1360	1250	1266	1273

Une discussion détaillée de ces résultats serait fastidieuse et nous nous limiterons à deux points essentiels.

1°) A part de petites différences généralement imputables aux erreurs expérimentales, l'accord est réalisé (du moins dans les travaux récents) sur les valeurs des fréquences attribuées à ν_1 et ν_2.

2°) Il existe par contre de sérieuses divergences sur la valeur de la fréquence accordée à ν_3. Newman [3] observe une bande très intense (c'est la plus intense de son spectre) à 1360 cm^{-1} et l'attribue à ν_3. Mais cette bande *n'existe pas*, ni dans les spectres de Miller [4], ni dans ceux de Lüttke [5], ni dans les nôtres. Par contre, nous observons une bande *très intense, assez large, vers* 1270 cm^{-1} (*), que nous attribuons à ν_3. Cette bande paraît exister dans le spectre de Newman (où elle est noyée dans une absorption complexe), mais elle ne peut y être identifiée avec certitude.

Jusqu'à présent, ces divergences restent inexplicables. Nous avons tenté de reproduire le spectre de Newman en utilisant pour la préparation de l'échantillon des techniques aussi variées que possible (broyage avec de la paraffine, technique des pastilles, dépôt d'un film cristallin par évaporation d'une solution, technique de Hacksaylo [7]). Jamais nous n'avons obtenu de bande, même faible, à 1360 cm^{-1}.

(*) Miller [4] donne 1250 cm^{-1}. Cet écart relativement considérable peut s'expliquer de deux manières : 1°) La bande est large, de sorte que l'erreur sur la position du maximum atteint au moins 5 cm^{-1}. 2°) Si le broyage de l'échantillon est insuffisant, le profil de la bande est modifié (elle devient plus large encore, et asymétrique), ce qui augmente encore l'erreur sur la position du maximum.

Quoi qu'il en soit, nous choisirons pour ν_3 notre valeur (1273 cm^{-1}) de préférence à celle de Newman, et ceci pour deux raisons :

1°) On n'a jamais réussi à reproduire le spectre de Newman, tandis que le nôtre a été confirmé par deux autres laboratoires ayant travaillé d'une façon totalement indépendante.

2°) Outre le nitrite sodique, nous avons étudié une série d'autres nitrites alcalins (Li, K, Rb, Cs, NH_4) et alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba). L'absorption la plus intense, correspondant vraisemblablement à la fréquence ν_3, a *toujours* été observée dans la région 1250-1300 cm^{-1}.

En conclusion de cette discussion, nous proposons pour les fréquences fondamentales de l'ion NO_2^- du nitrite sodique solide les valeurs suivantes, tirées à la fois des spectres Raman et IR :

$$\nu_1 = 1328 \pm 3\ cm^{-1}, \quad \nu_2 = 828 \pm 1\ cm^{-1}, \quad \nu_3 = 1273 \pm 5\ cm^{-1}.$$

Constantes de forces. — En 1931, Ziegler ([8]) avait proposé pour les dimensions de l'ion NO_2^- du nitrite sodique les valeurs suivantes : $\widehat{ONO} = 132°$ $r_{NO} = 1.13$ Å.

Récemment, Carpenter ([9]) ([10]) a montré qu'un traitement plus poussé des données cristallographiques conduisait aux valeurs : $\widehat{ONO} = 116°$, $r_{NO} = 1.23$ Å. Ces nouvelles valeurs ont été confirmées par Miss Truter ([11]) ($\widehat{ONO} = 114°$, $r_{NO} = 1.24$ Å).

Bien que nous accordions plus de poids à ces déterminations récentes, et bien que, d'autre part, nous ayons choisi pour les fréquences fondamentales nos propres valeurs, de préférence à celles de Newman, nous avons effectué le calcul des constantes de forces en nous basant sur les diverses valeurs expérimentales existantes. Comme nous sommes en présence de deux séries de valeurs cristallographiques et deux séries de fréquences fondamentales, cela nous conduit à quatre combinaisons possibles.

Si l'on utilise un champ de forces de valence simplifié (qui néglige complètement les interactions entre atomes non liés), on obtient pour k_1 (constante de force de la liaison NO) et k_δ/l^2 (constante de force de déformation de l'angle ONO) les valeurs données par le tableau 2. On remarque de suite que :

TABLEAU 2

Données expérimentales		$k_1 \left(\frac{\text{dynes/cm}}{10^5}\right)$	$\frac{k_\delta}{l^2} \left(\frac{\text{dynes/cm}}{10^5}\right)$
R. X.	Spectre de vibration		
Ziegler	Newman	6,0	2,54 2,73
Carpenter	Newman	6,64	2,29 2,47
Ziegler	Ce travail	5,25	2,73 3,11
Carpenter	Ce travail	5,81	2,56 2,81

1°) Les quatre combinaisons conduisent toutes à des valeurs acceptables de k_1 et k_δ/l^2.

2°) k_δ/l^2 possède une valeur relativement élevée.

3°) Comme on dispose de trois fréquences fondamentales pour calculer seulement deux constantes de forces, on obtient pour k_δ/l^2 deux valeurs qui devraient être sensiblement concordantes, si le champ de forces de valence simplifié constituait une approximation suffisante. L'examen du tableau 2 révèle, pour chaque couple de valeurs de k_δ/l^2, des écarts de l'ordre de 10 %.

Nous avons alors repris le calcul en utilisant un champ de forces plus général, de la forme

$$2\,V = k_1\,(Q_1^2 + Q_2^2) + 2\,k_{1.2}\,Q_1\,Q_2 + k_\delta\,\delta^2(12)$$

faisant intervenir, outre les deux constantes principales, une constante d'interaction longueur-longueur $k_{1.2}$.

On obtient un système de trois équations à trois inconnues, dont la résolution conduit à une équation du second degré.

Si l'on utilise pour l'angle ONO la valeur proposée par Ziegler (132°), les racines de l'équation sont toutes deux réelles et positives, et l'on obtient pour les constantes de forces les deux séries de valeurs reprises au tableau 3. Au contraire, si l'on utilise pour l'angle ONO les valeurs plus récentes de Carpenter et Truter (115°), l'équation ne possède aucune solution réelle, le terme sous racine étant négatif. Il est d'ailleurs facile de voir (fig. 1) que le terme sous racine ne devient égal ou supérieur à zéro que pour des valeurs de l'angle de l'ordre de 130°.

TABLEAU 3

Données expérimentales R. X.	Spectre de vibration	k_1	$\frac{k_\delta}{l^2}$	$k_{1\cdot 2}$
Ziegler	Newman	6.74	2.19	0.74
		7.62	1.77	1.62
Ziegler	Ce travail	6.27	2.24	1.02
		7.35	1.73	2.1
Carpenter	Newman	Solutions	imaginaires	
Carpenter	Ce travail			

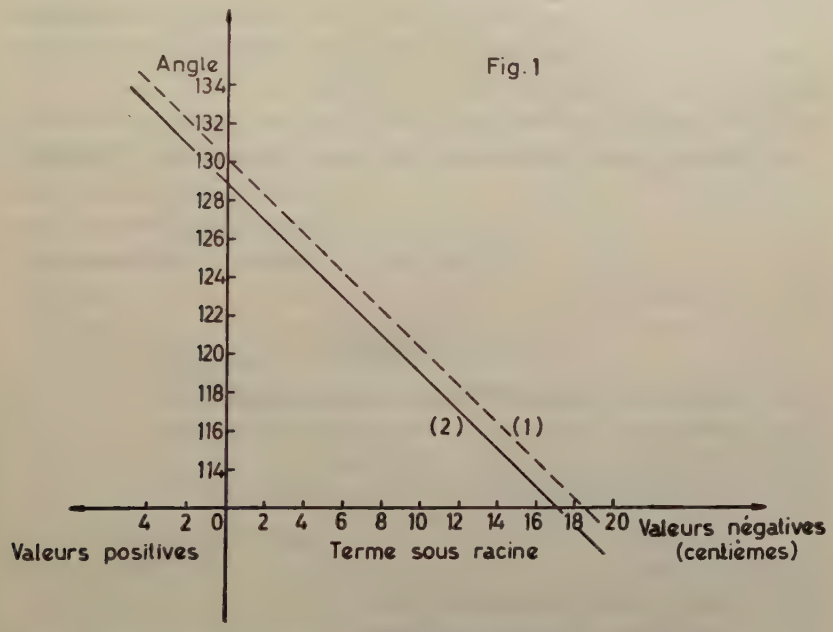


Fig. 1

(1) Calculée d'après les fréquences fondamentales de Newman.
(2) Calculée d'après nos fréquences fondamentales.

Nous nous heurtons ici à une difficulté que nous ne pouvons vaincre actuellement, mais dont nous pouvons discuter l'origine. Trois hypothèses peuvent être proposées :

1°) L'angle ONO proposé par Carpenter et Truter est erroné : il faudrait en revenir à l'ancienne valeur proposée par Ziegler. Cette hypothèse ne peut être écartée d'office, mais elle nous paraît peu vraisemblable. Carpenter a d'ailleurs publié récemment [10]

les résultats d'une révision de ses calculs : cette révision n'a pas apporté de différence significative dans les résultats.

2°) Il existe dans le $NaNO_2$ solide des interactions intenses dues au champ cristallin (interactions que l'on a négligées dans le calcul). Cette hypothèse ne paraît pas non plus devoir être retenue, parce que le passage de l'état solide à l'état dissous ne s'accompagne pas d'un changement important des fréquences de vibration.

3°) L'échec provient de ce que l'on a négligé, dans la fonction potentielle, la constante d'interaction longueur-angle. Cette interprétation nous paraît la plus vraisemblable. En effet, les résultats acquis jusqu'à présent indiquent que la constante d'interaction longueur-longueur ($k_{1.2}$) possède une valeur relativement élevée; il en est probablement de même de la constante d'interaction longeur-angle, qui dès lors ne peut plus être négligée dans les calculs.

Seule l'étude d'une molécule isotopique (par exemple $Na^{15}NO_2$) permettra un calcul rigoureux basé sur une fonction potentielle complète.

Université de Liège,
Service de Chimie générale.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Bayley et J. Thompson, *Nature*, **135**-913-1935.
(2) C. Duval, et al., *Bull. Soc. Chim. France*, [5] **18**-745-1951.
(3) R. Newman, *J. Chem. Phys.*, **20**-444-1952.
(4) F. Miller et C. Wilkins, *Anal. Chem.*, **24**-1253-1952.
(5) W Lüttke, Communication personnelle.
(6) A Langseth et E. Walles, *Z. physik. Chem.*, B. **27**-209-1934.
(7) M Hacksaylo, *Anal. Chem.*, **26**-1410-1954.
(8) G. Ziegler, *Phys. Rev.*, **38**-1040-1931.
(9) G. Carpenter, *Acta Cryst.*, **5**-132-1952.
(10) G. Carpenter, *Acta Cryst.*, **8**-852-1955.
(11) M. Truter, *Acta Cryst.*, **7**-73-1954.
(12) G. Herzberg, Infrared and Raman spectra of Polyatomic molecules, p. 186.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 70, nº IV, p. 251-255

L'Utilisation de la méthode des indicateurs radioactifs pour l'étude de la fixation des ions PO_4 par les sols

PAR

Jean GOVAERTS

Introduction

Très tôt déjà la méthode des indicateurs radioactifs a été appliquée en vue de résoudre certains problèmes intéressant l'agriculture. L'utilisation des isotopes radioactifs du phosphore, du calcium et d'autres éléments a permis de suivre dans la plante de nombreux composés minéraux que celle-ci puise dans le sol. Il faut reconnaître toutefois qu'il y a encore très peu de travaux effectués en vue d'étudier la répartition de l'engrais dans le sol lui-même. Ceci constitue cependant un problème capital car la fixation de l'engrais par la plante dépendra en tout premier lieu du sort de cet engrais dans le sol. Il est donc très important de connaître les processus physico-chimiques dont le sol est le siège lors de l'application de l'engrais. Nous avons déjà insisté sur l'utilité de telles recherches au cours des conclusions que nous avons pu tirer de nos travaux (1) sur la répartition de l'ion phosphorique dans les sols, étudiée à l'aide du radiophosphore. Nous nous proposons de communiquer quelques résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude de l'absorption et de la rétention de l'ion phosphorique par un limon sableux à 7,48 % de humus. Les expériences ne sont pas poursuivies sur le terrain mais en laboratoire, en mettant le sol en contact avec une solution de sels minéraux. Certes, de cette manière nous ne reproduisons pas toutes les conditions naturelles, mais cette façon de procéder offre le grand avantage d'éliminer momentanément quelques inconnues d'un système déjà très complexe.

Position du problème

En 1940, Henderson et Jones ([2]) ont déjà étudié la répartition du Ca $(H_2{}^{32}PO_4)_2$ appliqué à la surface d'un sol traité ultérieurement avec de l'eau afin de reproduire une précipitation de 6,25 cm. Les échantillons de sols de l'ordre de 1600 g étaient placés dans des boîtes en carton de 10 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur. Ces auteurs ont montré que l'ion phosphorique ne pénètre pas très loin dans le sol et n'atteint pas les régions où se trouvent les racines des plantes.

Ces dernières années, plusieurs auteurs (3, 4, 5, 6, 7 et 8) ont étudié, in vitro, l'échange isotopique de l'ion phosphorique pour différents types de sols. Le phosphore en surface peut être calculé à partir de la formule suivante, basée sur l'identité des activités spécifiques du phosphore en surface et du phosphore en solution

$$\frac{{}^{32}\text{P surface}}{\text{P surface}} = \frac{{}^{32}\text{P solution}}{\text{P solution}}$$

c'est-à-dire,

$$\text{P surface} = \frac{{}^{32}\text{P surface}}{{}^{32}\text{P solution}} \times \text{P solution}$$

ou bien

$$\text{P surface} = \left(\frac{{}^{32}\text{P solution au temps } o}{{}^{32}\text{P solution au temps } t} - 1 \right) \times \text{P solution (*)}.$$

Le radiocalcium a aussi été utilisé pour étudier la capacité d'échange de ce cation pour certains sols ([9]). Un travail sur l'absorption et la rétention du strontium par les sols a récemment paru ([10]).

Notre but a été d'établir au mieux les conditions expérimentales les plus favorables et les plus simples pour pouvoir déterminer très rapidement la capacité de fixation des ions PO_4 ou autres par les sols de nos régions.

Techniques

Nous introduisons dans des tubes à centrifuger des quantités de terres variant de 0,1 à 2 g. Ces terres sont mises en contact

---

(*) Il est nécessaire d'effectuer les mesures au même moment pour éviter les corrections dues à la décroissance de la radioactivité.

avec 5 cc d'une solution de $Na_2H^{32}PO_4$ contenant 5 mg de phosphore et 30.000 dpm de ^{32}P. Les deux phases sont agitées continuellement et maintenues en contact pendant 10 heures. Le but poursuivi est de déterminer le taux de phosphore fixé et de savoir si ce taux est dépendant de la quantité de terre mise en contact avec la solution. Après contact, la suspension est centrifugée. Une partie aliquote de la solution est évaporée dans une nacelle appropriée en vue de la mesure radioactive. Le précipité est lavé trois à quatre fois à l'eau distillée et introduit dans un ballon Kjeldahl afin de subir une combustion humide à l'acide nitrique. Après filtration du résidu de l'attaque, la radioactivité du filtrat est également déterminée. Toutes les mesures radioactives sont effectuées à l'aide d'un tube compteur à fenêtre très mince (2 mg/cm²). La diminution de la radioactivité de la solution est une mesure de la quantité totale de phosphore fixé par le sol. La radioactivité déterminée pour le sol après traitement à l'eau indiquera la quantité de phosphore fixé dans le sol en tant que phosphore insoluble. Cette dernière fraction peut comprendre également du phosphore adsorbé qui n'a pas été libéré au cours du traitement à l'eau.

Résultats expérimentaux et conclusions

Les résultats expérimentaux sont indiqués graphiquement sur la figure 1. Chacun des points représente une moyenne des résultats obtenus pour quatre ou six tubes. Il est à remarquer que quelques points s'écartent notablement de la courbe. Nous pensons pouvoir interpréter ces écarts par le manque d'homogénéité des échantillons de sols. Toutes les précautions ont été prises pourtant au cours des prélèvements pour assurer le maximum de reproductibilité.

Aussi bien pour le phosphore total que pour le phosphore insoluble, nous remarquons que le taux du phosphore fixé par gramme de sol est indépendant de la quantité de sol mise en contact avec les 5 cc de solution de phosphate. On peut donc travailler indifféremment avec des échantillons de poids variant entre 0,1 et 2 g. Nos expériences montrent qu'au total 20 % du phosphore de la solution sont fixés par gramme de sol. Calculée à partir de cette donnée, la quantité de phosphore en surface pour le sol mis en expérience serait de l'ordre de 1,25 mg par gramme de sol. Le taux

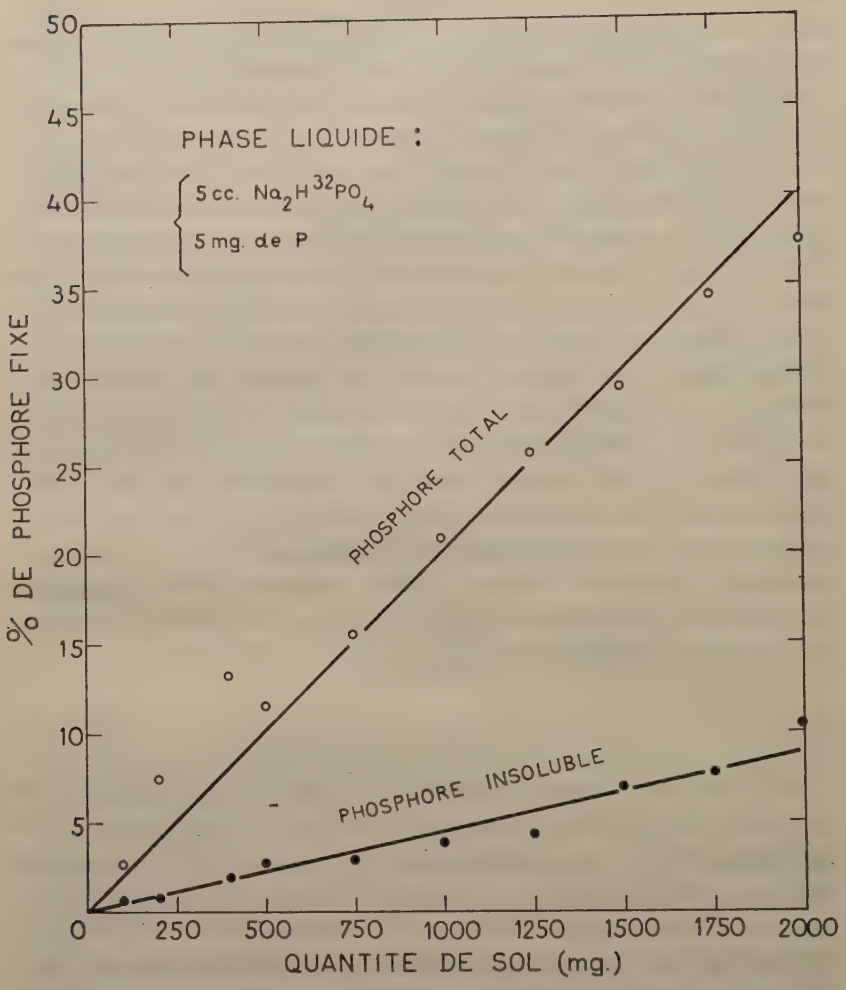


FIG. 1

de phosphore qui reste fixé dans le sol après avoir traité ce dernier à l'eau représente environ 4,5 % du phosphore initialement présent dans la solution.

Des expériences sont en cours pour étudier l'importance, d'une part, de la concentration de la solution de phosphate et, d'autre part, d'un contact prolongé du sol avec la solution. Enfin, nous espérons pouvoir comparer entre eux les différents types de sols de nos régions au point de vue de leur pouvoir de fixation de l'ion phosphorique.

Nous tenons à remercier l'I. R. S. I. A. grâce auquel nous avons pu effectuer cette recherche. Nous remercions également Melle N. Grisard pour sa précieuse collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Govaerts et coll., *Radioisotope Techniques*, 1 — 1953 — 395, London, Her Majesty's Stationery Office.
(2) W. J. Henderson et U. S. Jones, *Soil Science*, 51, 1941, 283.
(3) O. Gunnarsson et L. Fredriksson, *Radioisotope Techniques*, 1 — 1953 — 427. London. Her Majesty's Stationery Office.
(4) C. D. McAuliffe, N. S. Hall, L. A. Dean and S. B. Hendricks, *Proc. Soil Science Soc. America*, 12, 1948, 119.
(5) R. Scott Russell, J. B. Rickson and S. N. Adams, *J. Soil Science*, 5, 1954, 85.
(6) L. Wiklander, *Ann. Royal Agric. College*, Sweden, 17, 1950, 407.
(7) L. F. Seatz, *Soil Science*, 77, 1954, 43.
(8) O. Talibudeen, Second radioisotope conference — Oxford 1954.
(9) I. T. Rosenqvist, Second radioisotope conference — Oxford 1954.
(10) H. W. 34499 — 1 février, 1955.

Institut de Physique Nucléaire (Prof. G. Guében)
Place du XX Août, 9,
Université de Liège.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 70, nº IV, p. 256-258

Les techniques utilisées à l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université de Liège

IV. UN SYSTEME DE BLINDAGE DU NUCLEOMETRE RCL

PAR

G. GUEBEN et J. GOVAERTS

Parmi les différentes techniques de mesure de la radioactivité d'un échantillon, certaines exigent la possibilité d'introduire l'échantillon à l'intérieur d'un tube compteur. Ce type de compteur dénommé « à courant gazeux » offre des avantages appréciables. En effet, la suppression de l'absorption du rayonnement par la fenêtre et l'air interposé permet de réaliser une meilleure géométrie et, de ce fait, obtenir un rendement nettement supérieur à celui atteint avec les tubes compteurs ordinaires à fenêtre très mince. Un type de tube compteur à courant gazeux fort répandu dans les laboratoires est le Nucléomètre R. C. L. Ce tube fonctionne dans la région proportionnelle, et le gaz utilisé est le méthane. Le montage est fourni sans aucune protection en plomb, ce qui entraîne un zéro très élevé, de l'ordre de 100 à 150 cpm. On détermine un zéro encore supérieur si parfois l'on se trouve dans l'obligation de manipuler au voisinage des sources radioactives émettrices de rayons γ. Toutes ces circonstances sont très peu favorables pour effectuer des mesures radioactives dans des conditions satisfaisantes.

Nous nous sommes proposé de réduire cette valeur du zéro de l'installation en réalisant un type de blindage en plomb approprié à ce cas assez particulier et tenant compte de la forme très spéciale du tube compteur. Ce dernier comporte en fait une glissière en laiton dans laquelle sont prévues deux encoches pour le placement des préparations radioactives. L'encombrement d'un tel montage est donc très différent de celui d'un tube compteur ordinaire et les dispositions à prendre pour introduire les échantillons sont elles aussi dissemblables. Nous avons été obligés de tenir compte de ces facteurs au cours de la réalisation, par notre chef d'atelier Mr Bezzan, du système de blindage en plomb reproduit sur la figure 1. Les détails de la construction sont visibles sur la figure 2.

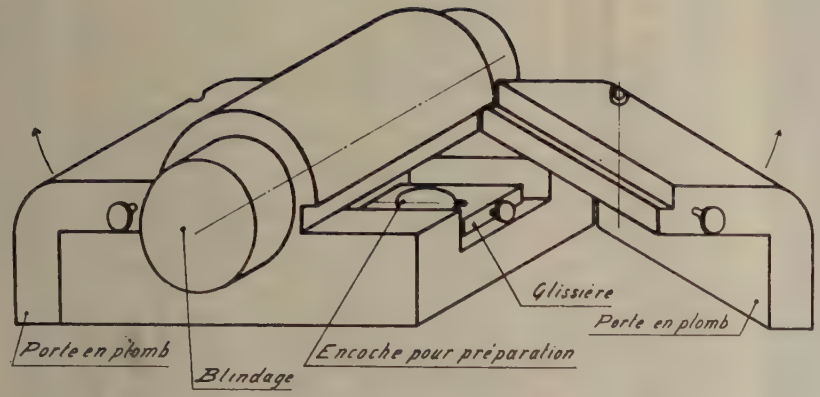
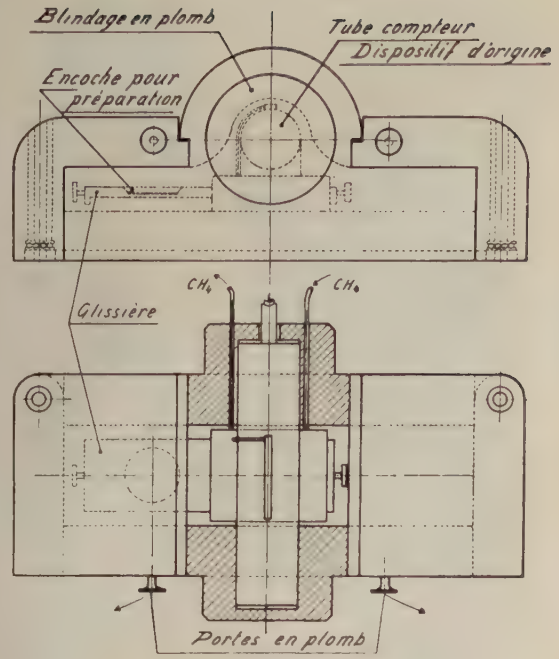
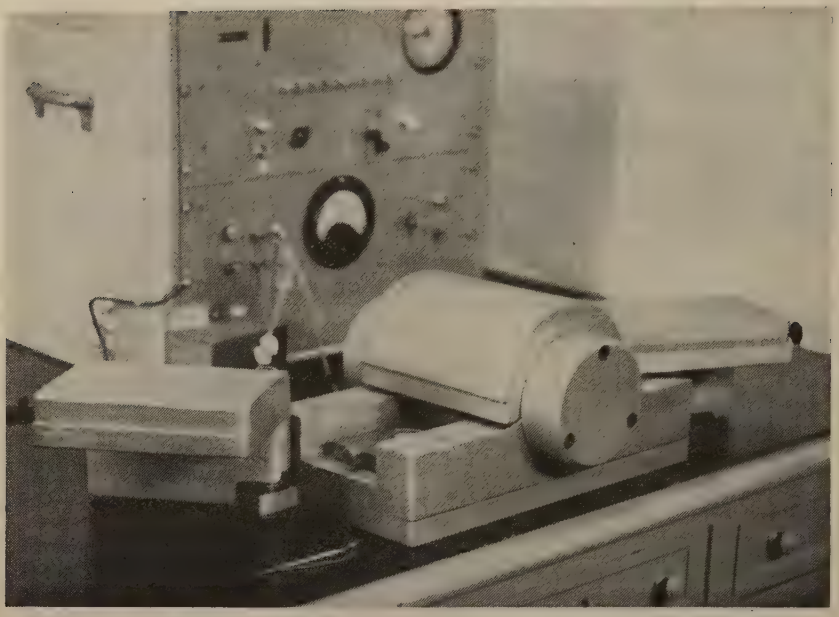

Porte en plomb
Blindage
Encoche pour préparation
Glissière
Porte en plomb

FIG. 2


Blindage en plomb
Tube compteur
Dispositif d'origine
Encoche pour préparation
Glissière
CH_4
CH_4
Portes en plomb



Il a fallu prévoir deux portes en plomb pivotant chacune autour d'un axe monté sur roulement à billes.

Les résultats obtenus à l'aide de ce système de blindage sont extrêmement satisfaisants : le zéro de l'installation a été en effet ramené à la valeur de 41 cpm. Il est important de constater aussi que par le placement du blindage il est possible d'assurer une constance parfaite du zéro, même en manipulant des sources radioactives relativement intenses, telles que des quantités mises en expérience au cours de travaux à l'aide de traceurs et notamment, comme cela a été le cas dans nos laboratoires, des quantités de radioargent de l'ordre de 100 μC. Ce blindage présente donc l'avantage sérieux d'éliminer certains rayonnements pouvant gêner la bonne marche des mesures. De plus, il diminue d'une façon appréciable la valeur du zéro, qui est ramenée au niveau de celui des tubes compteurs ordinaires. De ce fait, nous améliorons notablement la sensibilité des mesures si nous tenons compte de ce que le rendement de celles-ci à l'aide d'un tube compteur à courant gazeux est voisin de 50 %, alors qu'il n'atteint qu'une valeur de l'ordre de 10 % pour les tubes compteurs ordinaires à fenêtre très mince.

Institut de Physique Nucléaire (Prof. G. Guében)
Université de Liège.

COMMUNICATIONS

Le P. Ch. Courtoy (Namur) présente une Note sur le dédoublement de type *l* des états π des molécules N_2O et CO_2.

Il expose une Remarque sur une perturbation dans les niveaux d'énergie de la molécule HCN.

M. E. Hoge (Institut royale météorologique) fait une communication à propos de quelques problèmes géologiques et géophysiques.

M. C. Beets (Liège) présente une note, de MM. Morand, L. Winand, C. Beets et Y. Robinet : étude de la dissymétrie Est-Ouest au moyen des émulsions nucléaires.

Il présente une note : Mesure des flux de neutrons thermiques au moyen des émulsions nucléaires.

M. H. Heyns expose une note, de MM. L. D'Or et lui-même, étude du mécanisme de la dissociation ionique du bromure de cyclopentyle sous l'effet du bombardement électronique.

M. J. C. Lorquet expose une note de MM. L. D'Or et lui-même, sur les spectres de masse des différentes formes isomères du butène.

M. J. Momigny présente une étude sur la dissociation des molécules benzéniques sous l'impact électronique. Cas du fluorobenzène, du parabromofluorobenzène et du paradeutérofluorobenzène.

Ces huit derniers travaux paraîtront ultérieurement.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 70e

Manuscrits reçus le 31 janvier 1956.

PAGES

PREMIÈRE SECTION : **Sciences mathématiques et astronomiques**

Sur l'estimation des erreurs dans l'intégration numérique des équations différentielles linéaires du second ordre, par F. SERVAIS 5
Calcul des probabilités dans certains espaces topologiques, par R. LAVENDHOMME (*à suivre*) 9

DEUXIÈME SECTION : **Sciences physiques et chimiques**

Matrices de projection et techniques d'itération, par B. FRAEYS de VEUBEKE 37
Remarques sur un phénomène signalé par M. G. Toraldo di Francia, par A. BIOT 62
Une méthode d'extraction des ions formés dans une combustion vive, par L. VANREUSEL et J. M. DELFOSSE 67
Etude de la réaction nucléaire Al^{27} (n, p) Mg^{27} avec neutrons de 14 MeV, par Y. OSHIMA 73

Session du 19 avril 1956, à Bruxelles.

PREMIÈRE SECTION : **Sciences mathématiques et astronomiques**

Théorème de Picard et structure des fonctions. Rectifications et compléments, par CH. DE LA VALLÉE POUSSIN 81
Produits scalaires à annulation symétrique, par R. BALLIEU 87
A propos de la notion de fonction aléatoire, par H. BRENY 96
Intégration par analyse harmonique, par G. LEMAITRE 117
Calcul des probabilités dans certains espaces topologiques, 2e partie, par R. LAVENDHOMME 124

DEUXIÈME SECTION : **Sciences physiques et chimiques**

Session du 8 novembre 1956, à Liège.

PREMIÈRE SECTION : **Sciences mathématiques et astronomiques**

Endomorphismes de Riesz, par A. DEPRIT 165
Les lois de conservation de la Physique, leurs combinaisons et leur éventuelle interdépendance, par H. JANNE d'OTHÉE 184

DEUXIÈME SECTION : **Sciences physiques et chimiques** PAGES

The plane vibrations of cis-$C_2H_2Cl_2$, $C_2D_2Cl_2$ and C_2HDCl_2, by K. RAMAVATARAM and A. RAHMAN 194
Diffraction de la lumière par une onde ultrasonore progressive. Calcul de l'intensité des raies, par N. SEGARD, J. POULIQUEN et Et. DEFFONTAINES 223
Contribution à l'étude de l'oxydation des solutions d'iodure de potassium par ultra-sons, par N. SEGARD, Th. LEMAIRE et P. VERHOVE 232
Spectre de vibration et constantes de forces du nitrite sodique solide, par P. TARTE 244
L'utilisation de la méthode des indicateurs radioactifs pour l'étude de la fixation des ions PO_4 par les sols, par J. GOVAERTS 251
Les techniques utilisées à l'Institut de physique nucléaire de l'Université de Liège. IV. Un système de blindage du nulcéomètre RCL, par G. GUÉBEN et J. GOVAERTS 256
Communications diverses 259
Table des matières du tome 70e 260

AUTEURS

R. Ballieu, 87 — C. Beets, 259 — A. Biot, 62 — H. Breny, 96 — Ch. Courtoy, 259 — Et. Deffontaines, 223 — J. M. Delfosse, 67 — A. Deprit, 165 — L. D'Or, 259 — B. Fraeys de Veubeke, 37 — I. Govaerts, 251, 256 — G. Guében, 256 — H. Heyns, 259 — Edm. Hoge, 259 — H. Janne d'Othée, 184 — Ch. de la Vallée Poussin, 81 — R. Lavendhomme, 9, 124 — Th. Lemaire, 232 — G. Lemaître, 117 — J. C. Lorquet, 159 — J. Momigny, 259 — Morand, 259 — Y. Oshima, 73 — J. Pouliquen, 223 — A. Rahman, 194 — K. Ramavataram, 194 — F. Servais, 5 — P. Tarte, 244 — L. Vanreusel, 67 — P. Verhove, 232 — L. Winand, 259.

DATES DE PUBLICATION

1e, fascicule pp. 1 à 80 : 20 avril 1956.
2e fasc. pp. 81 à 164 : 17 août 1956.
3e fasc. pp. 165 à 261 : 31 décembre 1956.

(28.829) Etablissements Ceuterick, s.c., 66 rue V. Decoster, Louvain.
Resp. L. Pitsi, 25, rue Dagobert, Louvain (Belgique).

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891); la **deuxième**, 20 volumes (1892-1901); la **troisième**, 30 volumes (1902-1921); la **quatrième**, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugura la **cinquième série**.

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

Administration et Rédaction : **11, rue des Récollets, Louvain** (Belgique)

PRIX D'ABONNEMENT

Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg	**200 francs belges**
abonnement de soutien	**500 francs belges**
abonnement d'honneur	**1000 francs belges**
France et Union française (s'adresser à la librairie Masson, 120 boulevard St Germain, Paris 6e)	**1800 francs franç.**
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain)	**280 francs belges**

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages . . F **150,00**

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à LVI (1927 à 1936) . . . . . F **70,00**
Série B (sc. physiques et naturelles) » » » . . . . . F **70,00**
Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) F **100,00** — (1929 à 1933) (1931 à 1936) F **40,00**
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) F **20,00** — (1930) (1931 à 1936) F **60,00**
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXIX (1937 à 1955) F **100,00**
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) F **70,00**
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) . . . . . F **100,00**

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . . . F **200,00**
Le fascicule trimestriel . . . . . F **60,00**
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels . . . . F **200,00**
Le fascicule . . . . . F **40,00**
t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXVII (1947 à 1956). Le volume F **200,00**
Le fascicule . . . . . F **60,00**

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . F **20,00**
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . F **40,00**

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE,

t. I à L (1877 à 1901). . . . . F **20,00**
t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . F **20,00**
t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . F **30,00**

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

I — **B. Tougarinoff.** Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays : F **30,00.**

II — **V. Schaffers.** Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Be gique, F **24,00**; autres pays : F **30,00.**

IV — **F. Kaisin** et **E. de Pierpont.** — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in-8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00.**

MONOGRAPHIES MEDICALES

I — **M. Schillings.** Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1938) : en Belgique, F **70,00**; autres pays, F **90.00.**

III — **P. Van Gehuchten.** La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00.**

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ECONOMIQUES

I — **A. Henry.** La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . . . F **20,00**

II — **A. Henry.** Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . F **10,00**

III — **A. Delpérée.** La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . F **60,00**